

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-204399

(43)Date of publication of application : 30.07.1999

(51)Int.Cl. H01L 21/027

G03F 7/095

H01L 21/306

(21)Application number : 10-003205

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 09.01.1998

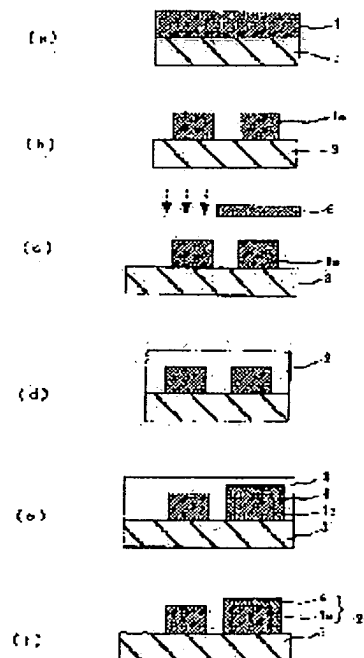
(72)Inventor : ISHIBASHI TAKEO
TOYOSHIMA TOSHIYUKI
KATAYAMA KEIICHI
YASUDA NAOKI

(54) SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a method which can exceed the limit in micronization due to wavelength, and can form a clean resist pattern satisfactory in pattern form, when a resist pattern is formed through exposure.

SOLUTION: A first resist pattern 1a containing a material which generates acid by exposing is covered with a second resist 2 containing crosslinking material by the existence of acid. Acid is generated in the first resist pattern 1a through exposure, a crosslinking layer 4 is formed on an interface, and a second resist pattern 2a fatter than the first resist pattern 1a is formed. After that, the second resist 2 is peeled off by the use of a solution formed by dissolving organic solvents in water, and furthermore cleaned by water. As a result of this two-step treatment a clean and fine resist pattern is obtained, and thereby the reduction of hole diameter and separation width of a resist is enabled.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3189773

[Date of registration] 18.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] On a semi-conductor base material, form the 1st resist and pattern formation of this film is carried out. The process which forms the 2nd resist which does not dissolve the 1st resist pattern on the process which forms the 1st resist pattern which can supply an acid, and this 1st resist pattern, and causes crosslinking reaction by existence of an acid, Down stream processing which forms the bridge formation film in the interface part of said 2nd resist which touches said 1st resist pattern by supply of the acid from said 1st resist pattern, The part of said 2nd resist non-constructing a bridge without dissolving the 1st resist pattern The process which forms the 2nd resist pattern by multistage story processing which develops with the soluble high solution in which is made to dissolve the 2nd resist and it deals, and carries out a rinse with a soluble low solution further, The manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the process which etches said semi-conductor base material by using this 2nd resist pattern as a mask.

[Claim 2] It is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by for the high solution of said solubility being a solution which mixed alcohols or a water-soluble organic solvent in water in the range in which the 1st resist is not dissolved, and the low solution of said solubility being water.

[Claim 3] Said alcohols are the manufacture approaches of the semiconductor device according to claim 2 characterized by being a methanol, ethanol, propanol, or a butanol.

[Claim 4] Said water-soluble organic solvent is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 2 characterized by being N-methyl pyrrolidone, 2-heptanone, or an acetone.

[Claim 5] The high solution of said solubility is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by containing a surfactant.

[Claim 6] Said 1st resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being the resist which generates an acid by exposure.

[Claim 7] Said 1st resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being the resist which generates an acid by heat-treatment.

[Claim 8] Said 1st resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being the resist which generates an acid by exposure and heat-treatment.

[Claim 9] Said 1st resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being a resist containing an acid.

[Claim 10] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by enabling it to supply an acid by performing surface treatment for said 1st resist pattern by the acid liquid or the sour gas.

[Claim 11] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1

characterized by forming said bridge formation film in the 1st resist pattern front face of said predetermined field by exposing the predetermined field of said 1st resist pattern alternatively, and heating it.

[Claim 12] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by forming said bridge formation film in 1st resist front face other than said predetermined field by irradiating an electron beam alternatively to the predetermined field of said 1st resist pattern.

[Claim 13] Said 1st resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being the resist formed from the mixture of novolak resin and a naphthoquinonediazide system sensitization agent.

[Claim 14] Said 1st resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being a chemistry magnification mold resist using ultraviolet rays, EB (electron ray), or the device in which an acid is generated by the exposure of an X-ray.

[Claim 15] Said 2nd resist is water-soluble resin, the water-soluble resin which causes crosslinking reaction by existence of an acid, a water-soluble cross linking agent, or the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being such mixture.

[Claim 16] Said water-soluble resin is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 15 characterized by being one kind of polyacrylic acid, a polyvinyl acetal, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, a styrene maleic anhydride copolymer, a polyvinyl amine, the poly allylamine, oxazoline radical content water soluble resin, water-soluble urethane, a water-soluble phenol, water-soluble epoxy, water-soluble melamine resin, a water-soluble urea-resin, an alkyd resin, sulfonamides, and these salts, or two kinds or more of mixture.

[Claim 17] Said water-soluble cross linking agent is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 15 characterized by being one kind of amino system cross linking agents, such as urea system cross linking agents, such as melamine system cross linking agents, such as a melamine derivative and a methylol melamine derivative, a urea derivative, a methylolurea derivative, an ethylene urea carboxylic acid, and a methylol ethylene urea derivative, and benzoguanamine, glycoluril, and isocyanate, or two kinds or more of mixture.

[Claim 18] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by controlling reacting weight with said 1st resist pattern by adjusting the degree of acetalization of this polyvinyl-acetal resin, using polyvinyl-acetal resin as the 2nd resist.

[Claim 19] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 15 characterized by controlling reacting weight with the 1st resist pattern by adjusting the amount of mixing of said water-soluble cross linking agent as said 2nd resist using the mixture of water-soluble resin and a water-soluble cross linking agent.

[Claim 20] Said 2nd resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 15 characterized by containing the mixture of one kind of plasticizer, or a two or more kind plasticizer as an additive further.

[Claim 21] Said 2nd resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 15 further characterized by mixing the mixture of one kind of surfactant, or two or more kinds of surfactants.

[Claim 22] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 15 characterized by using the mixed solvent of water-soluble solvents, such as water or water, alcohol, and N-methyl pyrrolidone, as a solvent of said 2nd resist.

[Claim 23] The semiconductor device characterized by manufacturing by the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 1 to 22.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] In a semi-conductor process, in case this invention forms a resist pattern, it relates to the formation approach of the detailed separation resist pattern which reduces the separation size or hole opening size of a pattern, the manufacture approach of the semiconductor device using the processing approach of realizing surface roughening of the detailed separation pattern side attachment wall after etching, and the semiconductor device manufactured by this manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Wiring and separation width of face which are required of a manufacture process are made detailed very much with high integration of a semiconductor device. Generally, formation of a detailed pattern forms a resist pattern with a photolithography technique, and is performed by the approach of etching the various thin films of a substrate by using the formed resist pattern as a mask after that.

[0003] Therefore, in detailed pattern formation, a photolithography technique becomes very important. The photolithography technique consists of resist spreading, mask alignment, exposure, and development, and the limitation has produced it from constraint of exposure wavelength in detailed-ization to detailed-izing.

[0004] Therefore, as the formation approach of the detailed resist pattern exceeding the limitation of the photolithography technique by the conventional exposure, technique, such as JP,6-250379,A and JP,7-134422,A, is proposed and such technique uses the counter diffusion of the resinous principle of the 1st resist and the 2nd resist. However, by these approaches, the meltable photoresist ingredient is used for the organic solvent in which is made to dissolve the 1st resist and it deals as the 2nd resist, and there is a problem into which the 1st resist pattern is made to transform.

[0005] Moreover, the art which exfoliates the 2nd resist exposes the 2nd resist, generates an acid, and is carrying out dissolution removal of the 2nd resist using the developers (alkaline developers, such as a TMAH (tetramethylammonium hydrate) water solution, or xylene) in which are made to dissolve the 2nd resist and it deals. However, it may solubilize by exposing also to the 1st resist which is a substrate at the time of exposure of the 2nd resist. Since the 1st solubilized resist becomes meltable to the solution in which is made to dissolve the 2nd resist and it deals, its possibility that the 1st resist will be dissolved at the time of dissolution removal of the 2nd resist is high, and its margin as a process is small.

[0006] Moreover, when the polyvinyl alcohol of a publication is used for JP,6-250379,A as the 2nd resist, in order to develop negatives only with that the effectiveness is small, that the pattern

configuration after processing is bad, and water, sufficient washing is not performed, but development residue, such as silverfish, tends to remain on a pattern, and the problem which generates a pattern defect etc. remains at the time of etching in degree process.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As explained above, it was very difficult to form the detailed resist pattern exceeding the limitation of the wavelength with the photolithography technique by the conventional exposure. Moreover, although the technique of making pattern formation exceeding a wavelength limitation possible is also proposed, some problems remain and it is difficult to apply to actual semi-conductor manufacture. This invention offers the technique of realizing detailed separation resist pattern formation which makes pattern formation exceeding a wavelength limitation possible, in detailed-izing of a separation pattern and a hole pattern. Furthermore, this invention is excellent in a pattern configuration, and offers the very pure pattern formation technique in which residues, such as silverfish, do not remain. Furthermore, the semiconductor device using these detailed separation resist pattern formation techniques is offered.

[0008]

[Means for Solving the Problem] On a semi-conductor base material, the manufacture approach of the 1st semiconductor device this invention forms the 1st resist, and carries out pattern formation of this film. The process which forms the 2nd resist which does not dissolve the 1st resist pattern on the process which forms the 1st resist pattern which can supply an acid, and this 1st resist pattern, and causes crosslinking reaction by existence of an acid, Down stream processing which forms the bridge formation film in the interface part of said 2nd resist which touches said 1st resist pattern by supply of the acid from said 1st resist pattern, The part of said 2nd resist non-constructing a bridge without dissolving the 1st resist pattern It has the process which forms the 2nd resist pattern by multistage story processing which develops with the soluble high solution in which is made to dissolve the 2nd resist and it deals, and carries out a rinse with a soluble low solution further, and the process which etches said semi-conductor base material by using this 2nd resist pattern as a mask.

[0009] Moreover, the manufacture approach of the 2nd semiconductor device this invention is the solution with which the soluble high solution mixed alcohols or a water-soluble organic solvent in water in the manufacture approach of said 1st semiconductor device in the range in which the 1st resist is not dissolved, and the low solution of said solubility is water.

[0010] Moreover, in the manufacture approach of said 1st semiconductor device, the alcohols of the manufacture approach of the 3rd semiconductor device this invention are a methanol, ethanol, propanol, or a butanol.

[0011] Moreover, in the manufacture approach of said 1st semiconductor device, the water-soluble organic solvent of the manufacture approach of the 4th semiconductor device this invention is N-methyl pyrrolidone, 2-heptanone, or an acetone.

[0012] Moreover, in the manufacture approach of the 5th semiconductor device this invention, in the manufacture approach of said 1st semiconductor device, a soluble high solution contains a surfactant.

[0013] Moreover, the manufacture approach of the 6th semiconductor device this invention is a resist in which the 1st resist generates an acid by exposure in the manufacture approach of said 1st semiconductor device.

[0014] Moreover, the manufacture approach of the 7th semiconductor device this invention is a resist in which the 1st resist generates an acid by heat-treatment in the manufacture approach of said 1st semiconductor device.

[0015] Moreover, the manufacture approach of the 8th semiconductor device this invention is a

resist in which the 1st resist generates an acid by exposure and heat-treatment in the manufacture approach of said 1st semiconductor device.

[0016] Moreover, the manufacture approach of the 9th semiconductor device this invention is a resist in which the 1st resist contains an acid in the manufacture approach of said 1st semiconductor device.

[0017] Moreover, the manufacture approach of the 10th semiconductor device this invention enables it to supply an acid in the manufacture approach of said 1st semiconductor device by performing surface treatment for the 1st resist pattern by the acid liquid or the sour gas.

[0018] Moreover, the manufacture approach of the 11th semiconductor device this invention forms said bridge formation film in the 1st resist pattern front face of said predetermined field by exposing the predetermined field of the 1st resist pattern alternatively, and heating it in the manufacture approach of said 1st semiconductor device.

[0019] Moreover, the manufacture approach of the 12th semiconductor device this invention forms said bridge formation film in 1st resist pattern front face other than said predetermined field in the manufacture approach of said 1st semiconductor device by irradiating an electron beam alternatively to the predetermined field of the 1st resist pattern.

[0020] Moreover, the manufacture approach of the 13th semiconductor device this invention is the resist in which the 1st resist was formed from the mixture of novolak resin and a naphthoquinonediazide system sensitization agent in the manufacture approach of said 1st semiconductor device.

[0021] Moreover, the manufacture approach of the 14th semiconductor device this invention is a chemistry magnification mold resist using the device in which the 1st resist generates an acid by the exposure of ultraviolet rays, EB (electron ray), or an X-ray, in the manufacture approach of said 1st semiconductor device.

[0022] Moreover, the manufacture approaches of the 15th semiconductor device this invention are the water-soluble resin from which the 2nd resist starts crosslinking reaction by existence of a water-soluble cross linking agent or an acid, water-soluble cross linking agents, or such mixture in the manufacture approach of said 1st semiconductor device.

[0023] Moreover, in the manufacture approach of said 15th semiconductor device, the water-soluble resin of the manufacture approach of the 16th semiconductor device this invention is one kind of polyacrylic acid, a polyvinyl acetal, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, a styrene maleic anhydride copolymer, a polyvinyl amine, the poly allylamine, oxazoline radical content water soluble resin, water-soluble urethane, a water-soluble phenol, water-soluble epoxy, water-soluble melamine resin, a water-soluble urea-resin, an alkyd resin, sulfonamides, and these salts, or two kinds or more of mixture.

[0024] Moreover, in the manufacture approach of said 15th semiconductor device, the water-soluble cross linking agents of the manufacture approach of the 17th semiconductor device this invention are one kind of amino system cross linking agents, such as urea system cross linking agents, such as melamine system cross linking agents, such as a melamine derivative and a methylol melamine derivative, a urea derivative, a methylolurea derivative, an ethylene urea carboxylic acid, and a methylol ethylene urea derivative, and benzoguanamine, glycoluril, and isocyanate, or two kinds or more of mixture.

[0025] Moreover, the manufacture approach of the 18th semiconductor device this invention controls reacting weight with said 1st resist pattern by adjusting the degree of acetalization of this polyvinyl-acetal resin in the manufacture approach of said 15th semiconductor device, using polyvinyl-acetal resin as the 2nd resist.

[0026] Moreover, the manufacture approach of the 19th semiconductor device this invention controls reacting weight with the 1st resist pattern as the 2nd resist in the manufacture approach of

said 15th semiconductor device using the mixture of water-soluble resin and a water-soluble cross linking agent by adjusting the amount of mixing of said water-soluble cross linking agent.

[0027] Moreover, in the manufacture approach of the 20th semiconductor device this invention, in the manufacture approach of said 15th semiconductor device, the 2nd resist contains the mixture of one kind of plasticizer, or two or more kinds of plasticizers as an additive further.

[0028] Moreover, in the manufacture approach of the 21st semiconductor device this invention, in the manufacture approach of said 15th semiconductor device, the 2nd resist mixes the mixture of one kind of surfactant, or two or more kinds of surfactants further.

[0029] Moreover, the manufacture approach of the 22nd semiconductor device this invention uses the mixed solvent of water-soluble solvents, such as water or water, alcohol, and N-methyl pyrrolidone, as a solvent of the 2nd resist in the manufacture approach of said 15th semiconductor device.

[0030] Moreover, the 1st semiconductor device of this invention is manufactured by the manufacture approach of the semiconductor device a publication to either [said] the 1st thru/or 22.

[0031]

[Embodiment of the Invention] Gestalt 1. drawing 1 of operation is drawing showing the example of the mask pattern for forming the target resist pattern by which detailed separation was carried out by this invention, in drawing 1 (a), the mask pattern 100 of a detailed hole and drawing 1 (b) show the mask pattern 200 of a detailed tooth space, and drawing 1 (c) shows the pattern 300 of the remnants of isolation. Drawing 2 and drawing 3 are the process-flow Figs. for explaining the detailed separation resist pattern formation approach of the gestalt 1 implementation this invention.

[0032] First, the detailed separation resist pattern formation approach of the gestalt this operation and the manufacture approach of the semiconductor device using this are explained, referring to drawing 1 thru/or drawing 2 . As drawing 2 (a) shows, the 1st resist 1 which generates an acid from the interior by suitable heat-treatment is applied to the semi-conductor substrate (semiconductor wafer) 3 (about 0.7-1.0 micrometers in for example, thickness). This 1st resist 1 is applied to semi-conductor substrate top 3 with a spin coat etc., next gives Puri ** - KU (it is heat treatment for about 1 minute at 70-110 degrees C), and evaporates the solvent in the 1st resist 1.

[0033] Next, in order to form 1st resist pattern 1a, g line, i line or Deep-UV, a KrF excimer, an ArF excimer, EB (electron ray), X-ray, etc. carry out projection exposure using the mask containing a pattern as shown in drawing 1 using the light source corresponding to the sensitization wavelength of the 1st applied resist 1.

[0034] Either a positive type or negative resist is [that what is necessary is just a resist using the device which it is not limited and an acidic component generates inside a resist by the exposure of heat-treatment or light / that what is necessary is just the resist which generating of an acid produces by the exposure of a KrF excimer, an ArF excimer, EB (electron ray), X-ray, etc.] OK as especially the 1st resist 1 used here. For example, as the 1st resist 1, the positive resist which consists of novolak resin and a naphthoquinonediazide system sensitization agent is mentioned. Furthermore, if it is a resist ingredient using the system of reaction which is possible also for application of the chemistry magnification mold resist using the device in which an acid is generated by exposure, as the 1st resist 1, and generates an acid by exposure, it will not be limited especially.

[0035] After exposing the 1st resist 1, if needed, PEB (exposure afterbaking) is performed (for example, PEB temperature: 50-130 degrees C), and the resolution of a photoresist is raised. Next, negatives are developed using an about 0.05 to 3.0 wt% [, such as TMAH (tetramethylammonium hydroxide),] alkali water solution. Drawing 2 (b) shows 1st resist pattern 1a formed in this way.

[0036] After performing a development, postdeveloping BEKU may be performed if needed (baking temperature is 60-120 degrees C and about 60 seconds). Since this heat treatment influences next

crosslinking reaction, it is desirable to combine with the 1st resist to be used or the 2nd resist ingredient, and to set it as suitable temperature. The above is the same as that of formation of the resist pattern by the general resist process as a process, if the point of using the 1st resist 1 which generates an acid is set aside.

[0037] Next, as shown in drawing 2 (c), the 2nd resist 2 dissolved in the water which does not dissolve the 1st resist 1 shown in drawing 1 or water, and the mixed solution of a water soluble solvent is applied including the compound of cross-linking which constructs a bridge by existence of an acid on the semi-conductor substrate 1. If spreading to homogeneity is possible for the method of application of the 2nd resist 2 on 1st resist pattern 1a, it can also be applied by not being limited especially and immersed into spreading by the spray, or the 2nd resist solution (dipping).

[0038] Next, this is prebaked after spreading of the 2nd resist 2 if needed (for example, 85 degrees C, about 60 seconds), and the layer of the 2nd resist 2 is formed.

[0039] Next, as shown in drawing 2 (d), 1st resist pattern 1a formed in the semi-conductor substrate 1 and the 2nd resist 2 formed on this are heat-treated (it is written as MB mixing BEKU and if needed [following]). Whenever [stoving temperature] carries out 85–150 degrees C, promotes diffusion of the acid from the 1st resist pattern 1a, supplies into the 2nd resist 2, and generates crosslinking reaction in the interface of the 2nd resist 2 and 1st resist pattern 1a, for example. MB temperature / time amount in this case are for example, 85–150 degrees C / 60 – 120 seconds, and should just set up the optimal conditions with the class of resist ingredient to be used, and the thickness of the reaction layer to need.

[0040] Next, as shown in drawing 2 (e), the 2nd resist 2 which is not constructing a bridge is exfoliated by the mixed solution of the water which does not dissolve 1st resist pattern 1a, and a water-soluble organic solvent (for example, propanol) washing first, and washing with water next and drying. It becomes possible to obtain the resist pattern to which the area of contraction or an isolated remnants pattern was expanded for a hole bore or separation width of face by the above processing.

[0041] That what is necessary is just to set up in about 1–30wt%, the concentration of the propanol to water is the range which does not dissolve the 1st resist, and should just make the part of the 2nd resist non-constructed a bridge the range dissolved enough. It is also the same as when mixing other water-soluble organic solvents mixed in water.

[0042] In the above, by the detailed resist pattern formation approach explained with reference to drawing 2, after forming the layer of the 2nd resist 2 on 1st resist pattern 1a, how to diffuse an acid to the 2nd resist 2 out of 1st resist pattern 1a by suitable heat-treatment was explained.

[0043] Next, instead of heat-treatment, in advance of heat-treatment, an acid is generated by exposure and how to diffuse is explained. Drawing 3 is a process-flow Fig. for explaining the formation approach of the detailed separation resist pattern in this case. First, since the process of drawing 3 (a) – (c) is the same as that of drawing 2 R> 2 (a) – (c), it omits explanation. In addition, as the 1st resist 1, application of the chemistry magnification resist using the device in which an acid is generated by exposure is also possible in this case. In a chemistry magnification resist, the magnification reaction which the generation reaction of the acid catalyst by light, an electron ray, an X-ray, etc. occurs, and is triggered by the catalyst of the generated acid is used.

[0044] Next, as shown in drawing 3 (d), a semi-conductor substrate is again exposed completely by g line or i line of Hg lamp, an acid is generated in 1st resist pattern 1a, and after forming the layer of the 2nd resist 2 shown by drawing 3 (c), as this shows drawing 3 (e), the bridge formation layer 4 is formed in the interface of the 2nd resist 2 which touches 1st resist pattern 1a.

[0045] What is necessary is the light source used for the exposure at this time to be possible also for using Hg lamp, a KrF excimer, an ArF excimer, etc., and not to be limited by exposure especially if generating of an acid is possible for it, and just to expose it using the light source and light

exposure according to the sensitization wavelength of the 1st used resist according to the sensitization wavelength of the 1st resist.

[0046] Thus, it exposes after spreading of the 2nd resist 2, and an acid is generated in 1st resist pattern 1a, and by adjustment of light exposure, since the amount of the acid generated in 1st resist pattern 1a in order to expose 1st resist pattern 1a in the condition of having been covered with the 2nd resist 2 is correctly controllable in the large range, the thickness of the bridge formation layer 4 can control it with a sufficient precision by the example of drawing 3.

[0047] Next, if needed, the semi-conductor substrate 1 is heat-treated (for example, 60–130 degrees C, mixing BEKU), diffusion of the acid from the 1st resist pattern 1a is promoted, it supplies into the 2nd resist 2 and crosslinking reaction is promoted in the interface of the 2nd resist 2 and the 1st resist pattern 1. It is 60–130 degrees C / 60 – 120 seconds, and MB temperature / time amount in this case should just set up the optimal conditions with the class of resist ingredient to be used, and the thickness of the bridge formation layer 4 to need.

[0048] It is formed into the 2nd resist 2 so that the bridge formation layer 4 which caused crosslinking reaction may cover 1st resist pattern 1a with this mixing BEKU.

[0049] Next, the process of drawing 3 (f) is the same as that of drawing 2 (e). It becomes possible to obtain the resist pattern to which a hole bore or the separation width of face of the Rhine pattern was reduced, or the area of an isolated remnants pattern was expanded by the above processing.

[0050] In addition, like the approach explained with reference to drawing 3, the process which generates an acid component in 1st resist pattern 1a by exposure is suitable, when the 1st resist 1 and 2nd resist 2 to apply have low reactivity, when the thickness of the bridge formation layer to need is comparatively thick, or especially when equalizing crosslinking reaction.

[0051] Here, the ingredient used for the 2nd resist 2 is explained. As the 2nd resist 2, the mixture of two or more kinds of mixture, independent or independent or two or more kinds of mixture of a water-soluble cross linking agent of the water soluble resin of cross-linking or a water-soluble-resin constituent, and a cross linking agent is used. When using mixture as the 2nd resist 2, those ingredient presentations are not limited by the class of the 1st resist 1 to apply, or the set-up reaction condition that what is necessary is just to especially set up the optimal presentation.

[0052] As an example of the water-soluble-resin constituent used for the 2nd resist 2

Polyvinyl-acetal resin, polyvinyl alcohol resin as shown in drawing 4, Polyacrylic resin, oxazoline content water soluble resin, aqueous urethane resin, Poly allylamine resin, polyethyleneimine resin, polyvinyl amineresin, Water-soluble phenol resin, a water-soluble epoxy resin, polyethyleneimine resin, Especially a styrene-maleic-acid copolymer etc. is effective, and under acidic component existence, crosslinking reaction is produced or crosslinking reaction does not arise, or when low, it will not be limited especially if mixing with a water-soluble cross linking agent is possible. Moreover, it is effective even if it uses these independently, and it uses as mixture.

[0053] You may use as one kind or two kinds or more of mixture, and these water soluble resin can be suitably adjusted by reacting weight with a substrate resist, a reaction condition, etc. Moreover, it is the purpose which raises the solubility to water, and you may use by making these water soluble resin into salts, such as a hydrochloride.

[0054] Next, although amino system cross linking agents, such as urea system cross linking agents, such as melamine system cross linking agents, such as a melamine derivative as shown in drawing 5, and a methylol melamine derivative, a urea derivative, a methylolurea derivative, an ethylene urea, an ethylene urea carboxylic acid, and a methylol ethylene urea derivative, isocyanate, benzoguanamine, and glycoluril, etc. are specifically effective as a water-soluble cross linking agent which can be used for the 2nd resist 2, it will not be limited especially if it is the water-soluble cross linking agent which produces bridge formation with an acid.

[0055] Furthermore, as a water-soluble concrete resist ingredient used for the 2nd resist 2, it is

effective independent or independent or to also mix and use [of the water soluble resin mentioned above / of the water-soluble cross linking agent similarly mentioned above into mixture] mixture mutually. For example, specifically as a water-soluble cross linking agent, a methoxy methylol melamine or an ethylene urea can be mixed and used, using polyvinyl-acetal resin as a water-soluble-resin constituent. In this case, since mutual solubility is high, it excels in the preservation stability of a mixed solution. In addition, it will not be limited especially if it is the ingredient which is meltable to water solubility or the water-soluble solvent which does not dissolve the 1st resist pattern as for the ingredient applied to the 2nd resist, and produces crosslinking reaction under existence of an acid component.

[0056] In addition, although it is as having explained previously that acid generating by the re-exposure to 1st resist pattern 1a is not performed, but crosslinking reaction can be realized only by heat-treatment, it is desirable to choose a suitable reactant high ingredient as the 2nd resist 2 in this case, and to perform suitable heat-treatment (for example, 85-150 degrees C). As an example in this case, an ethylene urea, polyvinyl alcohol and an ethylene urea, or the water-soluble ingredient constituent that mixed these at a suitable rate can be mentioned to polyvinyl-acetal resin.

[0057] It is important for control of the crosslinking reaction of 1st resist pattern 1a and the 2nd resist 2 to control the thickness of the bridge formation layer 4 formed on 1st resist pattern 1a. As for control of crosslinking reaction, it is desirable to optimize according to the reactivity of the 1st resist and the 2nd resist to apply, the configuration of 1st resist pattern 1a, the thickness of the crosslinking reaction layer 4 to need, etc.

[0058] Control of the crosslinking reaction of the 1st resist and the 2nd resist has the technique by adjustment of process conditions, and the technique of adjusting the presentation of the 2nd resist ingredient.

[0059] The technique of adjusting (2) MB (mixing BEKU) temperature and the processing time which adjust the light exposure to the (1) 1st resist pattern as the process control technique of crosslinking reaction is effective. It is possible to heat and to control the thickness of a bridge formation layer especially, by adjusting the time amount which constructs a bridge, and it is the technique in which a reaction controllability is very high.

[0060] Moreover, the technique of adjusting reacting weight with the 1st resist is effective by mixing the water-soluble cross linking agent suitable as technique for (3) (4) which adjusts reacting weight with 1st resist by mixing two or more kinds of suitable water soluble resin, and adjusting the mixing ratio water soluble resin which adjusts the ingredient presentation used for the 2nd resist, and adjusting the mixing ratio.

[0061] However, control of such crosslinking reaction is what would be determined unitary last. (1) Reactivity of the 2nd resist ingredient and the 1st resist ingredient to apply, (2) It is necessary to take into consideration and determine conditions with various configuration of the 1st resist pattern, thickness, thickness of the cross linking agent layer to (3) Need, usable exposure conditions or (4) heat-treatment (MB) conditions, (5) spreading conditions, etc.) When, especially as for the reactivity of the 1st resist and the 2nd resist, the presentation of the 1st resist ingredient shows being influenced, therefore it actually applies this invention, it is desirable to take into consideration the factor mentioned above and to optimize the 2nd resist ingredient constituent. Therefore, especially the class and its presentation ratio of the water-soluble ingredient used for the 2nd resist are not limited, and are optimized and used according to the class of ingredient to be used, heat treatment conditions, etc.

[0062] In addition, plasticizers, such as ethylene glycol, a glycerol, and triethylene glycol, may be added to the 2nd resist ingredient as an additive. moreover, the 2nd resist ingredient -- being related -- a purpose [top / membrane formation disposition] -- carrying out -- the surfactant by 3M company, for example, Fluorad, and Mitsuhiro -- formation -- water-soluble surfactants, such as

shrine NONIPORU, may be added as an additive.

[0063] Next, the solvent used for the 2nd resist is explained. The water solution containing water or a water-soluble organic solvent is used for the solvent of the 2nd resist. It will not be limited especially if it is the solvent which it is required not to dissolve the 1st resist pattern and to fully dissolve a water-soluble ingredient further, and fills this.

[0064] For example, what is necessary is just to use the independence of water-soluble organic solvents, such as alcoholic solvent, such as water (pure water) or water, and IPA, or N-methyl pyrrolidone, or a mixed solution with water as a solvent of the 2nd resist. What is necessary is it to be possible to use alcohols, such as ethanol, a methanol, and isopropyl alcohol, gamma-butyrolactone, an acetone, etc., and just to mix in the range which does not dissolve the 1st resist pattern as a solvent mixed in water, according to the solubility of the ingredient used for the 2nd resist, if it is water solubility, and it is not limited especially and an example is given.

[0065] Although the above example explained how to form a detailed resist pattern all over the semi-conductor substrate 1 next, how to form a detailed resist pattern alternatively only in the request field of the semi-conductor substrate 1 is explained. Drawing 6 is the process-flow Fig. of the manufacture approach in this case.

[0066] Drawing 6 (a) The process of - (c) is the same as the process of drawing 3 (a) - (c). As shown in drawing 6 (c), after forming the layer of the 2nd resist 2, as shown in drawing 6 (d), it shades with a gobo 5, some semi-conductor substrates 3 are again exposed by g line or i line of Hg lamp to the selected field, and an acid is generated in 1st resist pattern 1a. This forms the bridge formation layer 4 in the interface of the 2nd resist 2 which is exposed and touches 1st resist pattern 1a in *****, as shown in drawing 6 (e).

[0067] Since the process of subsequent drawing 6 (f) is the same as the process of drawing 3 (f), explanation is omitted. Thus, as shown in drawing 6 (f), in the field in which the semi-conductor substrate 3 was chosen, it is able to form the bridge formation layer 4 on 1st resist pattern 1a, and to make it not to form a bridge formation layer on 1st resist pattern 1a in other fields.

[0068] According to such a formation approach, by using a suitable exposure mask, it can expose alternatively on the semi-conductor substrate 3, a part for an exposure part and an unexposed part can be distinguished, and 2nd resist pattern 2a can form the field which constructs a bridge, and the field which does not construct a bridge in a boundary part with 1st resist pattern 1a.

[0069] Thereby, the detailed hole of a different dimension on the same semi-conductor substrate or a detailed tooth space can be formed.

[0070] Drawing 7 is the process-flow Fig. of other formation approaches for forming a detailed resist pattern alternatively only in the request field of the semi-conductor substrate 3. Drawing 7 (a) The process of - (b) is the same as the process of drawing 2 (a) - (b). Like drawing 7 (b), after forming 1st resist pattern 1a, as shown in drawing 7 (c), the field where the semi-conductor substrate 3 was chosen is covered with the electron ray shield 6, and an electron ray is irradiated to other fields.

[0071] Next, the 2nd resist 2 is formed at the process of drawing 7 (d), if it heat-treats at the process of drawing 7 (e), in the field which irradiated the electron ray, a bridge formation layer will not be formed but the bridge formation layer 4 will be formed only in the field which covered electron beam irradiation.

[0072] Since the process of subsequent drawing 7 (f) is the same as the process of drawing 3 (f), explanation is omitted.

[0073] Thus, as shown in drawing 7 (f), in the field in which the semi-conductor substrate 3 was chosen, it is able to form the bridge formation layer 4 on 1st resist pattern 1a, in addition to make it not to form a bridge formation layer on 1st resist pattern 1a in a field. Thereby, the detailed hole or detailed tooth space of a different dimension on the same semi-conductor substrate can be formed.

[0074] As mentioned above, although the formation approach which forms a detailed separation

resist pattern on the semi-conductor substrate 3 was explained to the detail, the detailed separation resist pattern of this invention may not be restricted on the semi-conductor substrate 3, may be formed on insulating layers, such as silicon oxide, according to the manufacture process of a semiconductor device, and may be formed on conductive layers, such as polish recon film.

[0075] Thus, especially formation of the detailed separation resist pattern of this invention is not restrained by the substrate film, if it is on the base material which can form a resist pattern, in which case, will be applicable and will be formed on a base material as occasion demands. Suppose that these are named generically and a semi-conductor base material is called.

[0076] Moreover, in this invention, the various thin films of a substrate are etched by using as a mask the detailed separation resist pattern formed as mentioned above, a detailed tooth space or a detailed hole is formed in a substrate thin film, and a semiconductor device is manufactured.

[0077] Moreover, this invention has the effectiveness that surface roughening of the side-attachment-wall front face of the base material pattern after etching is carried out, by ingredient-forming, or heating, setting up appropriately the ingredient of the 2nd resist, and the time amount (MB time amount) which constructs a bridge, and etching a semi-conductor base material by using as a mask the detailed separation resist pattern (the 2nd resist pattern 2a) which formed the bridge formation layer 4 on 1st resist pattern 1a, and was obtained.

[0078] Gestalt 2. drawing 8 of operation is a process-flow Fig. for explaining the detailed separation resist pattern formation approach of the gestalt 2 implementation this invention. With reference to drawing 1 and drawing 8, the formation approach of the detailed separation pattern of the gestalt 2 this operation and the manufacture approach of the semiconductor device using this are explained.

[0079] As shown in drawing 8 (a), the 1st resist 11 which contains some acid inside is applied to the semi-conductor substrate 3. The 1st resist 11 carries out projection exposure using the mask containing a pattern like drawing 1 using g line or i line of Hg lamp, after prebaking (it is heat treatment for about 1 minute at 70-100 degrees C) (it is omitting in drawing 8).

[0080] As an ingredient of the 1st resist 11 used here, what was explained with the gestalt 1 of operation is used effectively. The detailed explanation is omitted in order to avoid duplication. Moreover, specifically as an acid included in the 1st resist 11, the low-molecular acid of a carboxylic-acid system etc. is suitable.

[0081] about 2.0 [then,] of TMAH (tetramethylammonium hydroxide) after heat-treating by PEB (10-130 degrees C) and raising the resolution of a photoresist if needed -- negatives are developed using wt% dilution water bath liquid. Drawing 8 (b) shows 1st resist pattern 11a formed by doing in this way.

[0082] Then, postdeveloping BEKU may be performed if needed. Since this heat treatment influences a next mixing reaction, it is necessary to set it as suitable temperature. The above is the same as that of formation of the resist pattern by the conventional resist process as a process, if the point of using the 1st resist 11 containing an acid is set aside.

[0083] Next, as shown in drawing 8 (c) after the pattern formation of drawing 8 (b), the 2nd resist 12 melted by the solvent which does not dissolve the 1st resist 11 is applied including the cross-linking compound which constructs a bridge by existence of an acid on the semi-conductor substrate (wafer) 3.

[0084] The ingredient of the 2nd resist 12 used here and its solvent can apply what was stated with the gestalt 1 of operation, and the same thing, and are effective. Since detailed explanation overlaps, it is omitted.

[0085] BEKU [this] if needed after applying the 2nd resist 12. Since this heat treatment influences a next mixing reaction, it is desirable to set it as suitable temperature.

[0086] Next, the semi-conductor substrate 3 is heat-treated (60-130 degrees C), and 1st resist 11a is made to cause crosslinking reaction by supply of the acid from the acid of a ***** some by the

interface with 1st resist pattern 11a of the 2nd resist 12, as shown in drawing 8 (d). The bridge formation layer 14 which caused crosslinking reaction by this so that 1st resist pattern 11a might be covered is formed into the 2nd resist 12.

[0087] Next, as shown in drawing 8 (f), the 2nd resist 12 which is not constructing a bridge is exfoliated by the mixed solution of the water which does not dissolve 1st resist pattern 11a, and a water-soluble organic solvent (for example, propanol) washing first, next washing with water. It becomes possible to obtain the resist pattern to which a hole bore or separation width of face was reduced, and the area of an isolated remnants pattern was expanded by the above processing.

[0088] As mentioned above, since the 1st resist 11 in the gestalt 2 of this operation is adjusted so that an acid may be included in this 1st resist 11 very thing, and it diffuses that acid by heat treatment and he is trying to make it construct a bridge, it does not need to generate an acid by exposure. As an acid included in the 1st resist 11, although the low-molecular acid of a carboxylic-acid system etc. is suitable, the 1st resist 11 is mixed, and especially if ***** is possible, it will not be limited.

[0089] Moreover, it is the same as that of the gestalt 1 of the operation described previously that it does in this way, and 2nd resist pattern 12a is formed on various kinds of semi-conductor base materials, and a detailed separation tooth space or a detailed detailed hole etc. can be formed in a semi-conductor base material by making this into a mask.

[0090] Gestalt 3. drawing 9 of operation is a process-flow Fig. for explaining the formation approach of the detailed separation resist pattern of the gestalt 3 implementation this invention. Drawing 1 and drawing 9 are illuminated and the formation approach of the detailed separation resist pattern of the gestalt 3 this operation and the manufacture approach of the semiconductor device using this are explained.

[0091] First, as shown in drawing 9 (a), the 1st resist 21 is applied to the semi-conductor substrate 3. After prebaking to the 1st resist 21 (it is heat treatment for about 1 minute at 70-100 degrees C), projection exposure is carried out using the mask containing the same pattern as drawing 1 using g line or i line of Hg lamp, corresponding to the sensitization wavelength of the 1st resist 21 (illustration is omitted in drawing 9). about 2.0 of TMAH (tetramethylammonium hydroxide) after heat-treating by PEB (10-130 degrees C) if needed and raising the resolution of a photoresist -- negatives are developed using wt% dilution water solution. Drawing 9 (b) shows 1st resist pattern 21a formed in this way.

[0092] Then, postdeveloping BEKU may be performed if needed. Since this heat treatment influences a next mixing reaction, it is necessary to set it as suitable temperature. The above is the same as that of conventional Regis and the formation approach of the resist pattern by the process as a process.

[0093] As shown in drawing 9 (c) after the pattern formation of drawing 9 (b), immersion processing of the semi-conductor substrate (wafer) 3 is carried out with an acidic solution. The art is good in the method of the usual paddle phenomenon. Moreover, you may carry out by the vapor rise (blasting) of an acidic solution. Moreover, any of an organic acid and an inorganic acid are sufficient as the acidic solution in this case. Specifically, a low-concentration acetic acid is mentioned as a suitable example. In this process, an acid sinks in near the interface of 1st resist pattern 21a, and the film containing an acid is formed. Then, a rinse is carried out using pure water if needed.

[0094] Then, as shown in drawing 9 (e), the 2nd resist 22 melted by the solvent which does not dissolve 1st resist pattern 21a is applied including the cross-linking compound which constructs a bridge by existence of an acid on 1st resist pattern 21a. What has the configuration of the 2nd resist 22 used here and its solvent be [the same as that of what was stated with the gestalt 1 of operation] it is used effectively. In order to avoid duplication, the detailed explanation is omitted. Next, the 2nd resist 22 is prebaked after spreading of the 2nd resist 22 if needed. Since this heat

treatment influences a next mixing reaction, it is set as suitable temperature.

[0095] Next, the semi-conductor substrate 3 is heat-treated (60–130 degrees C), bridge formation BEKU is performed, and crosslinking reaction is made to cause by diffusion of the acid from the 1st resist pattern 21a by the interface with 1st resist pattern 21a of the 2nd resist 22, as shown in drawing 9 (f). The bridge formation layer 24 which caused crosslinking reaction by this so that 1st resist pattern 21a might be covered is formed into the 2nd resist 22.

[0096] Next, as shown in drawing 9 (g), the 2nd resist 22 which is not constructing a bridge is exfoliated by the mixed solution of the water which does not dissolve the 1st resist, and a water-soluble organic solvent (for example, propanol) washing first, and washing with water next and drying. It becomes possible to obtain the resist pattern to which the area of contraction or an isolated remnants pattern was expanded for a hole bore or separation width of face by the above processing.

[0097] As mentioned above, since surface treatment with an acid liquid is performed, an acid is diffused by heat treatment and it is made to construct a bridge according to the gestalt 3 of this operation before forming the 2nd resist 22 on 1st resist pattern 21a, the process which generates an acid is not needed for the 1st resist by exposure processing.

[0098] Moreover, it is the same as that of the gestalten 1 and 2 of the operation described previously to do in this way, to form 2nd resist pattern 22a on various kinds of semi-conductor substrates, to form a detailed separation tooth space or a detailed detailed hole etc. on a semi-conductor substrate by making this into a mask, and to manufacture a semiconductor device.

[0099]

[Example] Next, the example relevant to the gestalt of each aforementioned operation is explained. Since one example may relate to the gestalt of one or more operations, it will explain to each example of the 1st resist ingredient, the 2nd resist ingredient, and detailed resist pattern formation collectively. First, the examples 1–4 about the 1st resist ingredient are explained.

As the example 1. 1st resist, it consisted of novolak resin and naphthoquinonediazide and the resist pattern was formed using Mitsubishi Chemical i line resist using ethyl lactate and propylene glycol monoethyl acetate as a solvent. First, the above-mentioned resist was dropped on Si wafer, after carrying out rotation spreading, it prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, the solvent in a resist was evaporated, and the 1st resist was formed by about 1.0 micrometers of thickness.

[0100] Next, the 1st resist was exposed as an exposure mask using the mask as shown in drawing 1, using i line contraction projection aligner as an aligner. Next, PEB processing was performed in 120 degrees C / 70 seconds, then negatives were developed using the alkali developer (the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make, NMD3), and the resist pattern with separation size as shown in drawing 10 was obtained.

[0101] As the example 2. 1st resist, it consisted of novolak resin and naphthoquinonediazide and the resist pattern was formed using i line resist by Sumitomo Chemical Co., Ltd. using 2-heptanone as a solvent.

[0102] First, the above-mentioned resist was formed so that it might be dropped on Si wafer and might become about 0.8 micrometers of thickness by carrying out rotation spreading. Next, it prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, and the solvent in a resist was dried. Then, it exposed using the mask as shown in drawing 1 using i line contraction projection aligner.

[0103] Next, PEB processing was performed in 120 degrees C / 70 seconds, then negatives were developed using the alkali developer (Tokyo adaptation shrine make, NMD3), and the resist pattern with separation size as shown in drawing 11 was obtained.

[0104] as the example 3. 1st resist -- Tokyo -- adaptation -- the resist pattern was formed using the shrine chemistry magnification mold excimer resist.

[0105] First, the above-mentioned resist was formed so that it might be dropped on Si wafer and

might become about 0.8 micrometers of thickness by carrying out rotation spreading. Next, it prebaked in 90 degrees C / 90 seconds, and the solvent in a resist was dried. Then, it exposed using the mask as shown in drawing 1 using the KrF excimer contraction projection aligner.

[0106] Next, PEB processing was performed in 100 degrees C / 90 seconds, then negatives were developed using the alkali developer (Tokyo adaptation shrine make, NMD-W), and the resist pattern as shown in drawing 12 was obtained.

[0107] As the example 4. 1st resist, the resist pattern was formed using the chemistry magnification mold resist (2773 MELKER, J.Vac.Sci.Technol., B11 (6) 1993) by Ryoden Kasei CO., LTD. which consists of t-Boc-ized polyhydroxy styrene and an acid generator.

[0108] First, the above-mentioned resist was formed so that it might be dropped on Si wafer and might become about 0.52 micrometers of thickness by carrying out rotation spreading. Next, BEKU was performed in 120 degrees C / 180 seconds, and the solvent in a resist was evaporated. Then, after carrying out rotation spreading of S pay sir ESP-100 by Showa Denko K.K. similarly as antistatic film on this resist, BEKU was performed in 80 degrees C / 120 seconds.

[0109] Next, it drew by 17.4microC/cm² using EB drawing equipment. Next, after performing PEB in 80 degrees C / 120 seconds, the antistatic film was exfoliated using pure water, then the resist pattern was developed using the TMAH alkali developer (Tokyo adaptation shrine make, NMD-W). Consequently, about 0.2-micrometer EB resist pattern as shown in drawing 13 was obtained.

[0110] Next, the examples 5-12 about the 2nd resist ingredient are explained.

example 5. -- the 20wt% water solution of the S leks KW3 and KW1 which are polyvinyl-acetal resin by Sekisui Chemical Co., Ltd., using 1L (liter) measuring flask as 2nd resist ingredient -- 400g of pure water was added to 100g, respectively, stirring mixing was carried out at the room temperature for 6 hours, and the 5wt% water solution of polyvinyl-acetal resin KW3 and KW1 was obtained, respectively.

[0111] example 6. -- each 5wt% water solution was obtained like the example 2 as 2nd resist ingredient except changing the polyvinyl-acetal resin of an example 5 into polyvinyl alcohol, oxazoline content water soluble resin (the NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make, the EPO cross WS 500), and a styrene maleic anhydride copolymer (the product made from ARCO chemical, SMA 1000 and 1440H).

[0112] example 7. -- using the measuring flask of 1L as 2nd resist ingredient, churning mixing of 100g of a methoxy methylol melamine (the product made from Mitsui SAINAMIDO, ZAIMERU 370) and 780g of pure water and the 40g of IPA was carried out at the room temperature for 6 hours, and the about 10 wt(s)% methylol melamine water solution was obtained.

[0113] example 8. -- using the measuring flask of 1L as 2nd JISUTO ingredient, in 100g of a methoxy (N-methoxymethyl) ethylene urea, 100g of a hydroxy (N-methoxymethyl) ethylene urea, and 100g of N-methoxymethyl urea, stirring mixing of 860g of pure water and the 40g of IPA was carried out at the room temperature for 6 hours, and the about 10 wt(s)% ethylene urea water solution was obtained, respectively.

[0114] example 9. -- stirring mixing of 160g of KW3 water solution of the polyvinyl acetal obtained in the example 5 and 20g of the methoxy methylol melamine water solution obtained in the example 7 and the 20g of pure water was carried out at the room temperature as 2nd resist ingredient for 6 hours, and water soluble resin and the mixed solution of a water-soluble cross linking agent were obtained.

[0115] example 10. -- as 2nd resist ingredient, in 160g of KW3 water solution of the polyvinyl acetal obtained in the example 5, 20g of the methoxy (N-methoxymethyl) ethylene urea water solution obtained in the example 8, 20g of a hydroxy (N-methoxymethyl) ethylene urea, and 20g of N-methoxymethyl urea, stirring mixing of the 20g of pure water was carried out at the room temperature for 6 hours, and three kinds of water soluble resin and the mixed solution of a

water-soluble cross linking agent were obtained, respectively.

[0116] example 11. -- each was mixed for 160g of KW3 water solution of the polyvinyl acetal obtained in the example 5, 10g, 20g, 30g of the methoxy ethylene urea water solution obtained in the example 8, and 20g of pure water under the room temperature as 2nd resist ingredient for 6 hours. Consequently, the concentration of the methoxy ethylene urea which is a water-soluble cross linking agent to polyvinyl-acetal resin obtained three kinds of 2nd 27wt% resist water solution 20wt% about 11 wt(s)%.

[0117] As the example 12. 2nd resist, stirring mixing of the 5wt% water solution of polyvinyl alcohol resin was carried out under the room temperature by mixing 0g, 35.3g, and 72.2g for 6 hours among the water-soluble-resin solutions obtained in the example 6 to 100g of the 5wt(s)% polyvinyl-acetal resin water solution obtained in the example 5, and three kinds of mixed solutions with which the mixing ratios of polyvinyl-acetal resin and polyvinyl alcohol resin differ were obtained.

[0118] Next, the examples 13-22 about detailed resist pattern formation are explained.

On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 13. example 1 was formed, the 2nd resist ingredient obtained in the example 12 was prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed.

[0119] Next, mixing BEKU (MB) was performed in 120 degrees C / 90 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Next, by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the layer non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution, dissolution removal was carried out and spin desiccation was carried out further.

[0120] Then, by performing postbake at 110 degrees C, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern, and as shown in drawing 14, the 2nd resist pattern was formed.

[0121] In drawing 14, the amount of mixing of polyvinyl-acetal resin and polyvinyl alcohol resin was changed, the bridge formation layer was formed, the mixing ratio of water soluble resin was changed by having used the subsequent diameter of a hole as the length measurement part, and the resist pattern size after the bridge formation stratification (hole size) was measured.

[0122] In this case, as shown in the table of drawing 15, by changing the amount of mixing of polyvinyl-acetal resin and polyvinyl alcohol resin showed that it was possible to control the thickness of the bridge formation layer formed on the 1st resist.

[0123] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 14. example 2 was formed, considering the resin water solution of KW3 obtained in the example 5 as 2nd resist ingredient, dropping and after carrying out a spin coat, it prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, and the 2nd resist film was formed.

[0124] Next, complete exposure was performed to the wafer using i line aligner. Furthermore, mixing BEKU (MB) was performed in 150 degrees C / 90 seconds, and crosslinking reaction was advanced.

[0125] Next, by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the layer non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution, dissolution removal was carried out and spin desiccation was carried out further.

[0126] Then, by performing postbake at 110 degrees C, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern, and as shown in drawing 16, the 2nd resist pattern was formed. In addition, the value of 0.36 micrometers shows the hole size before forming a bridge formation layer among drawing.

[0127] In drawing 16, the resist pattern size after the bridge formation stratification (hole size) was measured about the case where complete exposure is performed, and the case where it is not carrying out.

[0128] As shown in drawing 17, when the 1st resist hole pattern size before forming a bridge formation layer, and 0.36 micrometers performed complete exposure and about 0.14 micrometers and complete exposure were not performed, it reduced by about 0.11 micrometers.

[0129] In this case, by performing complete exposure before MB BEKU showed that crosslinking reaction advanced more and a bridge formation layer was thickly formed in the 1st resist front face compared with the case where it does not carry out.

[0130] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 15. example 2 was formed, the mixed solution of the polyvinyl-acetal resin obtained in the example 11 and an ethylene urea (20wt%) was used as the 2nd resist.

[0131] Dropping and after carrying out a spin coat, mixing BEKU (MB) was performed for the 2nd resist ingredient for 115 degrees C / 60 seconds for 105 degrees C / 60 seconds on three kinds of conditions for 125 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was performed.

[0132] Next, by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the layer non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution, dissolution removal was carried out and spin desiccation was carried out further.

[0133] Then, by performing postbake in 110-degree-C second, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern, and as shown in drawing 18, the 2nd resist pattern (a hole pattern, the Rhine pattern, and isolated remnants pattern) was formed.

[0134] In drawing 18, MB temperature was changed and the size of the length measurement part of each resist pattern after the bridge formation stratification was measured.

[0135] As shown in the table of drawing 19, the size (0.40 micrometers) of the tooth space in the bore of a hole pattern, and the Rhine pattern and an isolated remnants pattern of 0.36-micrometer size formed in the example 2 was reduced with the resist pattern after the bridge formation stratification, and the amount of contraction increased while MB temperature became high.

[0136] From this, the temperature control of MB shows that control of crosslinking reaction is possible with a sufficient precision.

[0137] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 16. example 2 was formed, the polyvinyl-acetal water solution obtained in the example 5 and three kinds of mixed solutions with which the concentration of the methoxy ethylene urea which is the polyvinyl-acetal resin water solution and the water-soluble cross linking agent which were obtained in the example 10 differs were used as the 2nd resist.

[0138] Dropping and after carrying out a spin coat, mixing BEKU (MB) was performed for the 2nd resist ingredient in 115 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was performed.

[0139] Next, by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the layer non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution, dissolution removal was carried out and spin desiccation was carried out further.

[0140] Then, by performing postbake at 110 degrees C, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern, and as shown in drawing 20, the 2nd resist pattern was formed.

[0141] In drawing 20, the resist pattern size after the bridge formation stratification at the time of changing the concentration of a water-soluble cross linking agent (hole size) was measured.

[0142] Consequently, as shown in the table of drawing 21, the bore of the hole pattern of about 0.36-micrometer size formed in the example 2 is reduced, and the amount of contraction became so large that the amount of mixing of a water-soluble cross linking agent increases.

[0143] From this, by adjusting the mixing ratio of a water-soluble ingredient shows that crosslinking reaction is controllable with a sufficient precision.

[0144] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 17. example 3 was formed, the polyvinyl-acetal water solution obtained in the example 5, the polyvinyl-acetal resin water solution obtained in the example 10, and the mixed solution of - dimethoxyethylene urea mixed water solution which is a water-soluble cross linking agent (N-methoxymethyl), a methoxy (N-methoxymethyl) hydroxy ethylene urea, and N-methoxymethyl urea were used as the 2nd resist. Dropping and after carrying out a spin coat, mixing BEKU (MB) was performed for the 2nd resist

ingredient in 105 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was performed.

[0145] Next, by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the layer non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution, dissolution removal was carried out and spin desiccation was carried out further.

[0146] Then, by performing postbake at 110 degrees C, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern, and the 2nd resist pattern was formed like what was shown in drawing 20.

[0147] In drawing 20, the class of water-soluble cross linking agent was changed, and the resist pattern size after the bridge formation stratification (hole size) was measured.

[0148] Consequently, as shown in the table of drawing 22, the bore of the hole pattern of about 0.24-micrometer size formed in the example 3 is reduced, and, as for the amount of contraction, the difference was accepted by the difference in a water-soluble cross linking agent.

[0149] From this, the difference in the class of water-soluble ingredient to mix shows that control of crosslinking reaction is possible.

[0150] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 18. example 3 was formed, the polyvinyl-acetal resin water solution and the N-methoxymethyl-hydroxy methoxy ethylene urea mixed water solution which is a water-soluble cross linking agent were used as the 2nd resist.

[0151] Dropping and after carrying out a spin coat, mixing BEKU for 60 seconds (MB) was performed for the 2nd resist ingredient at predetermined temperature, and crosslinking reaction was performed.

[0152] Next, by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the layer non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution, dissolution removal was carried out and spin desiccation was carried out further.

[0153] Then, by performing postbake at 110 degrees C, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern, and the 2nd resist pattern was formed like what was shown in drawing 20.

[0154] In drawing 20, the amount of water-soluble cross linking agents and mixing baking temperature (MB temperature) were changed, and the resist pattern size after the bridge formation stratification (hole size) was measured.

[0155] Consequently, as shown in the table of drawing 23, the resist pattern size of about 0.24 micrometers formed in the example 3 is reduced, and the difference was accepted with the amount of water-soluble cross linking agents, and MB temperature.

[0156] From this, this invention is understood that control of the resist putter size by crosslinking reaction is possible, also when the chemistry magnification mold resist which generates an acid by optical exposure is used.

[0157] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 19. example 3 was formed, the polyvinyl alcohol water solution obtained in the example 6 and the solution which adjusted the dimethoxyethylene (N-methoxymethyl) urea and polyvinyl alcohol which were obtained in the example 8 so that the amount of mixing of a urea might become 10wt(s)% were used as 2nd resist ingredient.

[0158] Dropping and after carrying out a spin coat, mixing BEKU for 95,105,115 degrees C / 60 seconds (MB) was performed for the 2nd resist ingredient, and crosslinking reaction was performed.

[0159] Next, by carrying out quiescence development for 1 minute, and washing the layer non-constructing a bridge for about 1 minute with water further in an isopropyl alcohol water solution, dissolution removal was carried out and spin desiccation was carried out further.

[0160] Then, by performing postbake at 110 degrees C, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern, and the 2nd resist pattern was formed like what was shown in

drawing 20 .

[0161] In drawing 20 , when a cross linking agent was added, about the case, mixing baking temperature (MB temperature) was changed and the resist pattern size after the bridge formation stratification (hole size) was measured.

[0162] Consequently, as shown in the table of drawing 24 , by reducing the resist hole size of about 0.24 micrometers formed in the example 3, and adding a cross linking agent showed that crosslinking reaction is promoted more, the amount of contraction was easily controllable and a control range also became large with heat-treatment temperature.

[0163] On the 8 inch Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 20. example 3 was formed, the mixed solution of the polyvinyl alcohol water solution obtained in the example 6, the polyvinyl alcohol obtained in the example 19, and an ethylene urea (10wt%) was used as 2nd resist ingredient.

[0164] Dropping and after carrying out a spin coat, mixing BEKU for 115 degrees C / 60 seconds (MB) was performed for the 2nd resist ingredient, and crosslinking reaction was performed.

[0165] Next, the reduced pattern was obtained by carrying out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing dissolution removal of the layer non-constructing a bridge for 50 seconds with water further in washing and an isopropyl alcohol water solution, for 60,180,300 seconds, then performing postbake at 110 degrees C.

[0166] furthermore -- the case where it washes only using water as shown in the table of drawing 2525 as a result of conducting a defect and dust particle inspection about the obtained pattern using KLA defective equipment -- the inside of a 8 inch wafer side -- silverfish -- the case where the isopropyl alcohol water solution washed and it washes with water further although much defects of a ** and dissolution residue were observed -- silverfish -- the defect of a ** and residue were not observed at all. Moreover, when a water-soluble cross linking agent is mixed, in order for the solubility of the part non-constructed a bridge to also improve, it turns out that the silverfish after washing and residue also decrease.

[0167] The high solution of solvent power washed and it turned out that two steps of the washing approaches washed with water continuously are effective technique without dissolution residue.

[0168] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 21. example 4 was formed, polyvinyl-acetal KW3 water solution obtained in the example 5, polyvinyl-acetal resin KW3 water solution obtained in the example 10 and the methoxy ethylene urea mixed water solution which is a water-soluble cross linking agent, and the mixed solution of the polyvinyl alcohol adjusted in the example 19 and a methoxy ethylene urea (10wt%) were used as the 2nd resist.

[0169] The 2nd resist ingredient was prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed.

[0170] Next, mixing BEKU (MB) was performed in 105 or 115 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was performed.

[0171] Next, by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the layer non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution, dissolution removal was carried out and spin desiccation was carried out further.

[0172] Then, by performing postbake at 110 degrees C, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern, and the 2nd resist pattern was formed like what was shown in drawing 20 .

[0173] In drawing 20 , the cross linking agent was changed and the resist pattern size after the bridge formation stratification (hole size) was measured.

[0174] Consequently, as shown in the table of drawing 26 , the size of the resist pattern of about 0.2-micrometer size formed in the example 4 is reduced, and, as for the amount of contraction, a difference is accepted by the difference in water soluble resin.

[0175] From this, this invention was understood that control of the resist pattern size by crosslinking reaction is possible, also when EB resist of the chemistry magnification mold which consists of t-Boc-ized polyhydroxy styrene and an acid generator was used.

[0176] On the 1st resist pattern obtained in the example 22. example 2, the electron ray was irradiated alternatively. The exposure of an electron ray irradiated 50microC/cm².

[0177] Next, the polyvinyl-acetal resin water solution obtained in the example 11 and the methoxy ethylene urea (10wt%) mixed water solution which is a water-soluble cross linking agent were applied on the resist pattern which irradiated the electron ray as the 2nd resist. Spreading performed the 2nd resist ingredient dropping and by carrying out a spin coat, further, mixing BEKU (MB) was performed in 110 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was performed.

[0178] Next, by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the layer non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution, dissolution removal is carried out and spin desiccation is carried out further.

[0179] Then, by performing postbake at 110 degrees C, the 2nd resist bridge formation layer was alternatively formed on the 1st resist pattern, and the 2nd resist pattern was formed like what was shown in drawing 20.

[0180] In drawing 20, the resist pattern size after the bridge formation stratification (hole size) was measured about the electron-beam-irradiation part, and the electron ray non-irradiated part.

[0181] Consequently, as shown in the table of drawing 27, about 0.36-micrometer resist pattern formed in the example 2 was reduced in the part which did not irradiate an electron ray, about the part which irradiated the electron ray alternatively, crosslinking reaction did not occur and contraction of hole size was not seen.

[0182] From this, by the pattern of the part irradiated by irradiating an electron ray alternatively after formation of a resist pattern, since a reaction does not arise, this invention is understood that size control of an alternative resist pattern is possible.

[0183]

[Effect of the Invention] as mentioned above -- as explained, while the detailed pattern formation approach using the charge of detailed separation resist pattern formation material and it which make pattern formation exceeding a wavelength limitation possible in detailed-izing of the separation pattern of a resist and a hole pattern is acquired according to this invention -- silverfish -- a very pure detailed pattern without a defect or dissolution residue of a ** etc. is obtained. Thereby, the diameter of a hole of a Hall system resist pattern can be reduced conventionally, and the separation width of face of a tooth-space system resist pattern can be reduced conventionally.

[0184] moreover, the tooth space by which detailed separation was carried out on the semi-conductor base material, using as a mask the detailed separation resist pattern which carried out in this way and was formed -- or hole formation can be carried out.

[0185] Moreover, the semiconductor device which has the tooth space or hole by which detailed separation was carried out by such manufacture approach can be obtained.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing of the mask pattern for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 1 implementation this invention.

[Drawing 2] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 1 implementation this invention.

[Drawing 3] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 1 implementation this invention.

[Drawing 4] It is the example of the water-soluble-resin constituent used for the gestalt of implementation of this invention.

[Drawing 5] It is the example of the water-soluble cross linking agent constituent used for the gestalt of implementation of this invention.

[Drawing 6] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 1 implementation this invention.

[Drawing 7] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 1 implementation this invention.

[Drawing 8] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 2 implementation this invention.

[Drawing 9] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 3 implementation this invention.

[Drawing 10] It is the top view showing the 1st resist pattern in the example 1 of this invention.

[Drawing 11] It is the top view showing the 1st resist pattern in the example 2 of this invention.

[Drawing 12] It is the top view showing the 1st resist pattern in the example 3 of this invention.

[Drawing 13] It is the top view showing the 1st resist pattern in the example 4 of this invention.

[Drawing 14] It is the top view showing the 2nd resist pattern in the example 13 of this invention.

[Drawing 15] It is the table showing the measurement result of the resist pattern size in the example 13 of this invention.

[Drawing 16] It is the top view showing the 2nd resist pattern in the example 14 of this invention.

[Drawing 17] It is the table showing the measurement result of the resist pattern size in the example 14 of this invention.

[Drawing 18] It is the top view showing the 2nd resist pattern in the example 15 of this invention.

[Drawing 19] It is the table showing the measurement result of the resist pattern size in the example 15 of this invention.

[Drawing 20] It is the top view showing the 2nd resist pattern in the example 16 of this invention.

[Drawing 21] It is the table showing the measurement result of the resist pattern size in the example 16 of this invention.

[Drawing 22] It is the table showing the measurement result of the 2nd resist pattern size in the example 17 of this invention.

[Drawing 23] It is the table showing the measurement result of the 2nd resist pattern size in the example 18 of this invention.

[Drawing 24] It is the table showing the measurement result of the 2nd resist pattern size in the example 19 of this invention.

[Drawing 25] It is the table showing the measurement result of the 2nd resist pattern size in the example 20 of this invention.

[Drawing 26] It is the table showing the measurement result of the 2nd resist pattern size in the example 21 of this invention.

[Drawing 27] It is the table showing the measurement result of the 2nd resist pattern size in the example 22 of this invention.

[Description of Notations]

1, 11, and 21 The 1st resist, 1a, 11a and 21a The 1st resist pattern, 2, 12 and 22 The 2nd resist, 3 A semi-conductor substrate (semi-conductor base material), 4, 14 and 24 Bridge formation layer

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law
[Section partition] The 2nd partition of the 7th section
[Publication date] July 19, Heisei 13 (2001. 7.19)

[Publication No.] JP,11-204399,A
[Date of Publication] July 30, Heisei 11 (1999. 7.30)
[Annual volume number] Open patent official report 11-2044
[Application number] Japanese Patent Application No. 10-3205
[The 7th edition of International Patent Classification]

H01L 21/027
G03F 7/095
H01L 21/306

[FI]

H01L 21/30 573
G03F 7/095
H01L 21/306 D

[Procedure revision]
[Filing Date] July 21, Heisei 12 (2000. 7.21)
[Procedure amendment 1]
[Document to be Amended] Specification
[Item(s) to be Amended] The name of invention
[Method of Amendment] Modification
[Proposed Amendment]
[Title of the Invention] The processing solution which fitted the manufacture approach at a semiconductor device and its manufacture approach list
[Procedure amendment 2]
[Document to be Amended] Specification
[Item(s) to be Amended] Claim
[Method of Amendment] Modification
[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of a semiconductor device characterized by providing the following. The process which forms the 1st resist pattern which forms the 1st resist, carries out pattern formation of this film, and can supply an acid on a semi-conductor base material The process which forms the 2nd resist which does not dissolve the 1st resist pattern on this 1st resist pattern, and causes crosslinking reaction by existence of an acid Down stream processing which forms the bridge formation film in the interface part of said 2nd resist which touches said 1st resist pattern by supply of the acid from said 1st resist pattern The process which forms the 2nd resist pattern by multistage story processing which develops with the soluble high solution in which is made to dissolve the 2nd resist and it deals without dissolving the 1st resist pattern for the part of said 2nd resist non-constructing a bridge, and carries out a rinse with a soluble low solution further, and the process which etches said semi-conductor base material by using this 2nd resist pattern as a mask

[Claim 2] It is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by for the high solution of said solubility being a solution which mixed alcohols or a water-soluble organic solvent in water in the range in which the 1st resist is not dissolved, and the low solution of said solubility being water.

[Claim 3] Said alcohols are the manufacture approaches of the semiconductor device according to claim 2 characterized by being a methanol, ethanol, propanol, or a butanol.

[Claim 4] Said water-soluble organic solvent is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 2 characterized by being N-methyl pyrrolidone, 2-heptanone, or an acetone.

[Claim 5] The high solution of said solubility is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by containing a surfactant.

[Claim 6] Said 1st resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being the resist which generates an acid by exposure.

[Claim 7] Said 1st resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being the resist which generates an acid by heat-treatment.

[Claim 8] Said 1st resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being the resist which generates an acid by exposure or heat treatment.

[Claim 9] Said 1st resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being a resist containing an acid.

[Claim 10] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by enabling it to supply an acid by performing surface treatment for said 1st resist pattern by the acid liquid or the sour gas.

[Claim 11] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by forming said bridge formation film in the 1st resist pattern front face of said predetermined field by exposing the predetermined field of said 1st resist pattern alternatively, and heating it.

[Claim 12] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by forming said bridge formation film in 1st resist front face other than said predetermined field by irradiating an electron beam alternatively to the predetermined field of said 1st resist pattern.

[Claim 13] Said 1st resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being the resist formed from the mixture of novolak resin and a naphthoquinonediazide system sensitization agent.

[Claim 14] Said 1st resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being a chemistry magnification mold resist using ultraviolet rays, EB

(electron ray), or the device in which an acid is generated by the exposure of an X-ray.

[Claim 15] Said 2nd resist is water-soluble resin, the water-soluble resin which causes crosslinking reaction by existence of an acid, a water-soluble cross linking agent, or the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by being such mixture.

[Claim 16] Said water-soluble resin is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 15 characterized by being one kind of polyacrylic acid, a polyvinyl acetal, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, a styrene maleic anhydride copolymer, a polyvinyl amine, the poly allylamine, oxazoline radical content water soluble resin, water-soluble urethane, a water-soluble phenol, water-soluble epoxy, water-soluble melamine resin, a water-soluble urea-resin, an alkyd resin, sulfonamides, and these salts, or two kinds or more of mixture.

[Claim 17] Said water-soluble cross linking agent is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 15 characterized by being one kind of amino system cross linking agents, such as urea system cross linking agents, such as melamine system cross linking agents, such as a melamine derivative and a methylol melamine derivative, a urea derivative, a methylolurea derivative, an ethylene urea carboxylic acid, and a methylol ethylene urea derivative, and benzoguanamine, glycoluril, and isocyanate, or two kinds or more of mixture.

[Claim 18] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by controlling reacting weight with said 1st resist pattern by adjusting the degree of acetalization of this polyvinyl-acetal resin, using polyvinyl-acetal resin as the 2nd resist.

[Claim 19] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 15 characterized by controlling reacting weight with the 1st resist pattern by adjusting the amount of mixing of said water-soluble cross linking agent as said 2nd resist using the mixture of water-soluble resin and a water-soluble cross linking agent.

[Claim 20] Said 2nd resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 15 characterized by containing the mixture of one kind of plasticizer, or two or more kinds of plasticizers as an additive further.

[Claim 21] Said 2nd resist is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 15 further characterized by mixing the mixture of one kind of surfactant, or two or more kinds of surfactants.

[Claim 22] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 15 characterized by using the mixed solvent of water-soluble solvents, such as water or water, alcohol, and N-methyl pyrrolidone, as a solvent of said 2nd resist.

[Claim 23] The semiconductor device characterized by manufacturing by the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 1 to 22.

[Claim 24] They are development and the multistage story processing solution which carries out a rinse one by one about the 2nd resist by which it was formed on the 1st resist pattern which is characterized by providing the following, and which supplies an acid, and the bridge formation film was formed in the interface part which touches said 1st resist pattern with said acid. The soluble high solution which develops the part of said 2nd resist non-constructing a bridge without dissolving said 1st resist pattern The soluble low solution which furthermore carries out the rinse of this

[Claim 25] It is the multistage story processing solution according to claim 24 characterized by for a soluble high solution being a solution which mixed alcohols or a water-soluble organic solvent in water in the range in which the 1st resist is not dissolved, and a soluble low solution being water.

[Claim 26] Alcohols are multistage story processing solutions according to claim 25 characterized by being a methanol, ethanol, propanol, or a butanol.

[Claim 27] A water-soluble organic solvent is a multistage story processing solution according to claim 25 characterized by being N-methyl pyrrolidone, 2-heptanone, or an acetone.

[Claim 28] A soluble high solution is a multistage story processing solution according to claim 24 characterized by containing a surfactant.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0030

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0030] Moreover, the 1st semiconductor device of this invention is manufactured by the manufacture approach of a semiconductor device given in said the 1st thru/or 22nd either. Moreover, the 1st multistage story processing solution of this invention is formed on the 1st resist pattern which supplies an acid. The 2nd resist by which the bridge formation film was formed in the interface part which touches the 1st resist pattern with this acid one by one It is development and the multistage story processing solution which carries out a rinse, and consists of a soluble high solution which develops the part of the 2nd resist non-constructing a bridge without dissolving the 1st resist pattern, and a soluble low solution which carries out the rinse of this further. Moreover, the 2nd multistage story processing solution of this invention is a solution which mixed alcohols or a water-soluble organic solvent in water in the range in which a soluble high solution does not dissolve the 1st resist, and it is made for a soluble low solution to be water. Moreover, it is made for the alcohols of the 3rd multistage story processing solution of this invention to be a methanol, ethanol, propanol, or a butanol. Moreover, it is made for the water-soluble organic solvent of the 4th multistage story processing solution of this invention to be N-methyl pyrrolidone, 2-heptanone, or an acetone. Moreover, it is made, as for the 5th multistage story processing solution of this invention, for a solution with high solubility to contain a surfactant.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-204399

(43)公開日 平成11年(1999) 7月30日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 7 3

G 0 3 F 7/095

G 0 3 F 7/095

H 0 1 L 21/306

H 0 1 L 21/306

D

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 19 頁)

(21)出願番号

特願平10-3205

(22)出願日

平成10年(1998) 1月9日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 石橋 健夫

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72)発明者 豊島 利之

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

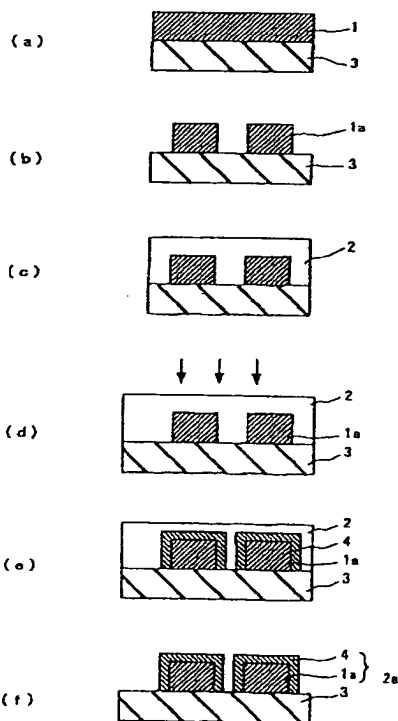
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 露光によるレジストパターンの形成においては、波長によって、微細化に限界がある。この限界を超えとともに、パターン形状に優れ、かつ清浄なレジストパターン形成ができる方法を得る。

【解決手段】 露光により酸を発生する材料を含む第1のレジストパターン1a上を、酸の存在で架橋する材料を含む第2のレジスト2で覆う。露光により第1のレジストパターン1a中に酸を発生させ、界面に架橋層4を形成し、第1のレジストパターン1aよりも太った第2のレジストパターン2aを形成する。この後、第2のレジスト2を水に有機溶媒を溶かした液で剥離し、さらに、水で洗浄する2段階処理によって、清浄で微細なレジストパターンを得る。これにより、レジストのホール径の縮小、分離幅の縮小ができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基材上に、第 1 のレジストを成膜し、この膜をパターン形成して、酸を供給し得る第 1 のレジストパターンを形成する工程と、この第 1 のレジストパターン上に第 1 のレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により架橋反応を起こす第 2 のレジストを形成する工程と、前記第 1 のレジストパターンからの酸の供給により前記第 1 のレジストパターンに接する前記第 2 のレジストの界面部分に架橋膜を形成する処理工程と、前記第 2 のレジストの非架橋部分を、第 1 のレジストパターンを溶解させないで、第 2 のレジストを溶解させる溶解性の高い溶液で現像し、さらに溶解性の低い溶液でリンスする多段階処理により第 2 のレジストパターンを形成する工程と、この第 2 のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記溶解性の高い溶液は、第 1 のレジストを溶解させない範囲で、水にアルコール類あるいは水溶性の有機溶剤を混合した溶液であり、前記溶解性の低い溶液は、水であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 前記アルコール類は、メタノール、エタノール、プロパノール、またはブタノールであることを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 前記水溶性の有機溶剤は、N-メチルピロリドン、2-ヘプタノン、またはアセトンであることを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記溶解性の高い溶液は、界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記第 1 のレジストは、露光により酸を発生するレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記第 1 のレジストは、加熱処理により酸を発生するレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 前記第 1 のレジストは、露光と加熱処理により酸を発生するレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 前記第 1 のレジストは、酸を含有するレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 前記第 1 のレジストパターンを酸性液体、あるいは酸性ガスにより、表面処理を施すことによって、酸を供給し得るようにすることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記第 1 のレジストパターンの所定領域を、選択的に露光し、加熱することにより、前記所定領域の第 1 のレジストパターン表面に前記架橋膜を形成するようにすることを特徴とする請求項 1 記載の半導体

装置の製造方法。

【請求項 12】 前記第 1 のレジストパターンの所定領域に、選択的に電子ビームを照射することにより、前記所定領域以外の第 1 のレジスト表面に前記架橋膜を形成するようにすることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 前記第 1 のレジストは、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤との混合物より形成されたレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 前記第 1 のレジストは、紫外線、E B（電子線）、または X 線の照射により酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】 前記第 2 のレジストは、水溶性の樹脂、あるいは酸の存在により架橋反応を起こす水溶性の樹脂、あるいは水溶性の架橋剤、あるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 16】 前記水溶性の樹脂は、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性ウレタン、水溶性フェノール、水溶性エポキシ、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドおよびこれらの塩の 1 種類、または、2 種類以上の混合物であることを特徴とする請求項 15 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 17】 前記水溶性の架橋剤は、メラミン誘導体、メチロールメラミン誘導体などのメラミン系架橋剤、尿素誘導体、メチロール尿素誘導体、エチレン尿素カルボン酸、メチロールエチレン尿素誘導体などの尿素系架橋剤、およびベンゾグアナミン、グリコールウリル、イソシアネートなどのアミノ系架橋剤の 1 種類、あるいは 2 種類以上の混合物であることを特徴とする請求項 15 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 18】 第 2 のレジストとして、ポリビニルアセタール樹脂を用い、このポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度を調整することにより、前記第 1 のレジストパターンとの反応量を制御することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 19】 前記第 2 のレジストとして、水溶性の樹脂と水溶性の架橋剤との混合物を用い、前記水溶性架橋剤の混合量を調整することにより、第 1 のレジストパターンとの反応量を制御することを特徴とする請求項 15 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 20】 前記第 2 のレジストは、さらに添加剤として、1 種類の可塑剤あるいは 2 種類以上可塑剤の混合物を含有することを特徴とする請求項 15 記載の半導

体装置の製造方法。

【請求項 2 1】 前記第 2 のレジストは、さらに、1 種類の界面活性剤あるいは 2 種類以上の界面活性剤の混合物を混合したものであることを特徴とする請求項 1 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 2】 前記第 2 のレジストの溶媒として、水、あるいは水とアルコール、N-メチルピロリドンなどの水溶性溶媒の混合溶媒を用いることを特徴とする請求項 1 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 3】 請求項 1 ないし 2 2 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって製造したことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体プロセスにおいて、レジストパターンを形成する際にパターンの分離サイズ又はホール開口サイズを縮小する微細分離レジストパターンの形成方法、およびエッチング後の微細分離パターン側壁の粗面化を実現する加工方法を用いた半導体装置の製造方法、及びこの製造方法によって製造された半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化に伴って、製造プロセスに要求される配線及び分離幅は、非常に微細化されている。一般的に、微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後、形成したレジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングする方法により行われている。

【0003】そのため、微細パターン形成においては、フォトリソグラフィ技術が非常に重要となる。フォトリソグラフィ技術は、レジスト塗布、マスク合わせ、露光、現像で構成されており、微細化に対しては露光波長の制約から、微細化には限界が生じている。

【0004】そのため、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術の限界を超える微細なレジストパターンの形成方法として、特開平 6-250379 号公報、特開平 7-134422 号公報などの手法が提案されており、これらの手法は、第 1 のレジストと第 2 のレジストの樹脂成分の相互拡散を利用している。しかし、これらの方法では、第 2 のレジストとして、第 1 のレジストを溶解させる有機溶媒に可溶なフォトリソレジスト材料を用いており、第 1 のレジストパターンを変形させる問題がある。

【0005】また、第 2 のレジストを剥離する処理方法は、第 2 レジストを露光し、酸を発生させ、第 2 レジストを溶解させる現像液（TMAH（テトラメチルアンモニウム水和物）水溶液などのアルカリ性現像液、あるいはキシレンなど）を用いて第 2 のレジストを溶解除去している。しかし、第 2 のレジストの露光時に、下地で

ある第 1 のレジストに対しても露光することにより、可溶化することがある。可溶化された第 1 のレジストは、第 2 のレジストを溶解させる溶液に対して可溶となることから、第 2 のレジストの溶解除去時に、第 1 のレジストが溶解される可能性が高く、プロセスとしてのマージンが小さい。

【0006】また、第 2 のレジストとして、特開平 6-250379 号公報に記載のポリビニルアルコールを用いた場合には、その効果が小さいこと、処理後のパターン形状が悪いこと、また、水のみで現像を行うため、十分な洗浄が行われず、パターン上にシミなどの現像残渣が残りやすく、次工程におけるエッチング時にパターン欠陥などを発生する問題が残る。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術では、その波長の限界を超える微細なレジストパターンを形成することは極めて困難であった。また、波長限界を超えるパターン形成を可能とする手法も提案されているが、いくつかの問題が残っており、実際の半導体製造に適用することは難しい。本発明は、分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を超えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成を実現する技術を提供するものである。さらに、本発明は、パターン形状に優れ、シミなどの残さが残らない極めて清浄なパターン形成手法を提供するものである。さらには、これらの微細分離レジストパターン形成技術を用いた半導体装置を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の第 1 の半導体装置の製造方法は、半導体基材上に、第 1 のレジストを成膜し、この膜をパターン形成して、酸を供給し得る第 1 のレジストパターンを形成する工程と、この第 1 のレジストパターン上に第 1 のレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により架橋反応を起こす第 2 のレジストを形成する工程と、前記第 1 のレジストパターンからの酸の供給により前記第 1 のレジストパターンに接する前記第 2 のレジストの界面部分に架橋膜を形成する処理工程と、前記第 2 のレジストの非架橋部分を、第 1 のレジストパターンを溶解させないで、第 2 のレジストを溶解させる溶解性の高い溶液で現像し、さらに溶解性の低い溶液でリンスする多段階処理により第 2 のレジストパターンを形成する工程と、この第 2 のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを備えるものである。

【0009】また、この発明の第 2 の半導体装置の製造方法は、前記第 1 の半導体装置の製造方法において、溶解性の高い溶液は、第 1 のレジストを溶解させない範囲で、水にアルコール類あるいは水溶性の有機溶剤を混合した溶液であり、前記溶解性の低い溶液は、水であるも

のである。

【0010】また、この発明の第3の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、アルコール類は、メタノール、エタノール、プロパノール、またはブタノールであるものである。

【0011】また、この発明の第4の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、水溶性の有機溶剤は、N-メチルピロリドン、2-ヘプタノン、またはアセトンであるものである。

【0012】また、この発明の第5の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、溶解性の高い溶液は、界面活性剤を含有するものである。

【0013】また、この発明の第6の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストは、露光により酸を発生するレジストであるものである。

【0014】また、この発明の第7の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストは、加熱処理により酸を発生するレジストであるものである。

【0015】また、この発明の第8の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストは、露光と加熱処理により酸を発生するレジストであるものである。

【0016】また、この発明の第9の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストは、酸を含有するレジストである。

【0017】また、この発明の第10の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストパターンを酸性液体、あるいは酸性ガスにより、表面処理を施すことによって、酸を供給し得るようにするものである。

【0018】また、この発明の第11の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストパターンの所定領域を、選択的に露光し、加熱することにより、前記所定領域の第1のレジストパターン表面に前記架橋膜を形成するようにするものである。

【0019】また、この発明の第12の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストパターンの所定領域に、選択的に電子ビームを照射することにより、前記所定領域以外の第1のレジストパターン表面に前記架橋膜を形成するようにするものである。

【0020】また、この発明の第13の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストは、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤との混合物より形成されたレジストであるものである。

【0021】また、この発明の第14の半導体装置の製

造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストは、紫外線、EB（電子線）、またはX線の照射により酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストであるものである。

【0022】また、この発明の第15の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第2のレジストは、水溶性の架橋剤、あるいは酸の存在により架橋反応を起こす水溶性の樹脂、あるいは水溶性の架橋剤、あるいはこれらの混合物であるものである。

【0023】また、この発明の第16の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、水溶性の樹脂は、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性ウレタン、水溶性フェノール、水溶性エポキシ、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドおよびこれらの塩の1種類、または、2種類以上の混合物であるものである。

【0024】また、この発明の第17の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、水溶性の架橋剤は、メラミン誘導体、メチロールメラミン誘導体などのメラミン系架橋剤、尿素誘導体、メチロール尿素誘導体、エチレン尿素カルボン酸、メチロールエチレン尿素誘導体などの尿素系架橋剤、およびベンゾグアナミン、グリコールウリル、イソシアネートなどのアミノ系架橋剤の1種類、あるいは2種類以上の混合物であるものである。

【0025】また、この発明の第18の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、第2のレジストとして、ポリビニルアセタール樹脂を用い、このポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度を調整することにより、前記第1のレジストパターンとの反応量を制御するものである。

【0026】また、この発明の第19の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、第2のレジストとして、水溶性の樹脂と水溶性の架橋剤との混合物を用い、前記水溶性架橋剤の混合量を調整することにより、第1のレジストパターンとの反応量を制御するものである。

【0027】また、この発明の第20の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、第2のレジストは、さらに添加剤として、1種類の可塑剤あるいは2種類以上の可塑剤の混合物を含有するものである。

【0028】また、この発明の第21の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、第2のレジストは、さらに、1種類の界面活性剤あるいは2種類以上の界面活性剤の混合物を混合したもの

である。

【0029】また、この発明の第22の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、第2のレジストの溶媒として、水、あるいは水とアルコール、N-メチルピロリドンなどの水溶性溶媒の混合溶媒を用いるものである。

【0030】また、この発明の第1の半導体装置は、前記第1ないし22のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって製造したものである。

【0031】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 図1は、この発明で対象とする微細分離されたレジストパターンを形成するためのマスクパターンの例を示す図で、図1(a)は微細ホールのマスクパターン100、図1(b)は微細スペースのマスクパターン200、図1(c)は、孤立の残しのパターン300を示す。図2、および図3は、この発明の実施の形態1の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。

【0032】まず、図1ないし図2を参照しながら、この実施の形態の微細分離レジストパターン形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。図2(a)で示すように、半導体基板(半導体ウェーハ)3に、適当な加熱処理により内部から酸を発生する第1のレジスト1を塗布する(例えば、厚さ0.7~1.0μm程度)。この第1のレジスト1は、半導体基板上3にスピコートなどにより塗布し、次に、プリベーク(70~110℃で1分程度の熱処理)を施して第1のレジスト1中の溶剤を蒸発させる。

【0033】次に、第1のレジストパターン1aを形成するために、g線、i線、または、Deep-UV、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB(電子線)、X-rayなど、適用した第1のレジスト1の感光波長に対応した光源を用い、図1に示すようなパターンを含むマスクを用い投影露光する。

【0034】ここで用いる第1のレジスト1は、特に限定されるものではなく、加熱処理、あるいは、光などの照射により、レジスト内部に酸性成分が発生する機構を用いたレジストであればよく、例えば、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB(電子線)、X-rayなどの照射により酸の発生が生じるレジストであればよく、また、ポジ型、ネガ型レジストのどちらでもよい。例えば、第1のレジスト1としては、ノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド系感光剤から構成されるポジ型レジストなどが挙げられる。さらに、第1のレジスト1としては、露光により酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能であり、露光により酸を発生する反応系を利用したレジスト材料であれば、特に限定されることはない。

【0035】第1のレジスト1の露光を行った後、必要に応じて、PEB(露光後加熱)を行い(例えば、PE

B温度:50~130℃)、フォトリソの解像度を向上させる。次に、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド)などの約0.05~3.0wt%のアルカリ水溶液を用いて現像する。図2(b)は、こうして形成された第1のレジストパターン1aを示す。

【0036】現像処理を行った後、必要に応じて、ポストデベロッピングベークを行う場合もある(例えば、ベーク温度は60~120℃、60秒程度)。この熱処理は、後の架橋反応に影響する為、用いる第1のレジスト、あるいは第2のレジスト材料に併せて、適切な温度に設定することが望ましい。以上は、酸を発生する第1のレジスト1を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、一般的なレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0037】次に、図2(c)に示すように、半導体基板1上に、酸の存在により架橋する架橋性の化合物を含み、図1に示した第1のレジスト1を溶解しない水、あるいは水と水溶性溶剤の混合溶液に溶解された第2のレジスト2を塗布する。第2のレジスト2の塗布方法は、第1のレジストパターン1a上に均一に塗布可能であれば、特に限定されるものではなく、スプレーによる塗布、あるいは、第2のレジスト溶液中に浸漬(ディッピング)することにより塗布することも可能である。

【0038】次に、第2のレジスト2の塗布後、必要に応じてこれをプリベークし(例えば、85℃、60秒程度)、第2のレジスト2の層を形成する。

【0039】次に、図2(d)に示すように、半導体基板1に形成された第1のレジストパターン1aと、この上に形成された第2のレジスト2とを加熱処理(ミキシングベーク、以下必要に応じMBと略記する。加熱温度は例えば、85~150℃)し、第1のレジストパターン1aからの酸の拡散を促進させ、第2のレジスト2中へ供給し、第2のレジスト2と第1のレジストパターン1aとの界面において、架橋反応を発生させる。この場合のMB温度/時間は、例えば、85~150℃/60~120秒であり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件を設定すれば良い。

【0040】次に、図2(e)に示すように、まず、第1のレジストパターン1aを溶解しない水と水溶性の有機溶媒(例えば、プロパノール)との混合溶液で洗浄し、つぎに、水で洗浄し、乾燥することにより、架橋していない第2のレジスト2を剥離する。以上の処理により、ホール内径、または分離幅を縮小、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0041】水に対するプロパノールの濃度は、1~30wt%程度の範囲で設定すればよく、第1のレジストを溶解しない範囲で、かつ第2のレジストの未架橋部分

を十分溶解する範囲とすればよい。水に混合する他の水溶性有機溶媒を混合する場合にも同様である。

【0042】以上、図2を参照して説明した微細レジストパターン形成方法では、第1のレジストパターン1a上に第2のレジスト2の層を形成した後に、適当な加熱処理により第1のレジストパターン1a中から、第2のレジスト2へ酸を拡散する方法について説明した。

【0043】次に、加熱処理に代わって、あるいは、加熱処理に先立って、露光により酸を発生させ、拡散する方法について説明する。図3は、この場合の微細分離レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。まず、図3(a)～(c)の工程は、図2(a)～(c)と同様であるから、説明を省略する。なお、この場合に、第1のレジスト1としては、露光により酸を発生する機構を用いた化学増幅レジストの適用も可能である。化学増幅レジストでは、光や電子線、X線などによる酸触媒の生成反応が起こり、生成した酸の触媒により引き起こされる増幅反応を利用する。

【0044】次に、図3(c)で示される第2のレジスト2の層を形成した後、図3(d)に示すように、再度Hgランプのg線またはi線で半導体基板を全面露光し、第1のレジストパターン1a中に酸を発生させ、これにより図3(e)に示すように、第1のレジストパターン1aに接する第2のレジスト2の界面に架橋層4を形成する。

【0045】この時の露光に用いる光源は、第1のレジストの感光波長に応じて、Hgランプ、KrFエキシマ、ArFエキシマなどを用いることも可能であり、露光により酸の発生が可能であれば特に限定されるものではなく、用いた第1のレジストの感光波長に応じた光源、露光量を用いて露光すれば良い。

【0046】このように、図3の例では、第2レジスト2の塗布後に露光し、第1のレジストパターン1a中に酸を発生させるものであり、第1のレジストパターン1aを、第2のレジスト2に覆われた状態で露光するため、第1のレジストパターン1a中で発生する酸の量を露光量の調整により、広い範囲で正確に制御できるため、架橋層4の膜厚が精度良く制御できる。

【0047】次に、必要に応じて、半導体基板1を加熱処理(例えば、60～130℃、ミキシングベーク)し、第1のレジストパターン1aからの酸の拡散を促進させ、第2のレジスト2中へ供給し、第2のレジスト2と第1のレジストパターン1との界面において、架橋反応を促進させる。この場合のMB温度/時間は、例えば、60～130℃/60～120秒であり、用いるレジスト材料の種類、必要とする架橋層4の厚みにより、最適な条件を設定すれば良い。

【0048】このミキシングベークにより、架橋反応を起こした架橋層4が、第1のレジストパターン1aを被覆するように第2のレジスト2の中に形成される。

【0049】次に、図3(f)の工程は、図2(e)と同様である。以上の処理により、ホール内径、または、ラインパターンの分離幅を縮小し、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0050】なお、図3を参照して説明した方法のように、露光により第1のレジストパターン1a中に酸成分を発生させる工程は、適用する第1のレジスト1と第2のレジスト2とも反応性が低い場合、あるいは、必要とする架橋層の厚みが比較的厚い場合、または、架橋反応を均一化する場合に特に適する。

【0051】ここで、第2のレジスト2に用いられる材料について説明する。第2のレジスト2としては、架橋性の水溶性樹脂の単独あるいは2種類以上の混合物、または、水溶性架橋剤の単独あるいは2種類以上の混合物、または、水溶性樹脂組成物と架橋剤との混合物が用いられる。第2のレジスト2として混合物を用いる場合には、それらの材料組成は、適用する第1のレジスト1の種類、あるいは設定した反応条件などにより、最適な組成を設定すれば良く特に限定されるものではない。

【0052】第2のレジスト2に用いられる水溶性樹脂組成物の具体例としては、図4に示すようなポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリル酸樹脂、オキサゾリン含有水溶性樹脂、水性ウレタン樹脂、ポリアリルアミン樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、ポリビニルアミン樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性エポキシ樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、などが特に有効であり、また、酸性成分存在下で架橋反応を生じる、あるいは、架橋反応が生じないか、低い場合には、水溶性架橋剤との混合が可能であれば特に限定されない。また、これらを単独で用いても、混合物として用いても有効である。

【0053】これらの水溶性樹脂は、1種類、あるいは、2種類以上の混合物として用いてもよく、下地レジストとの反応量、反応条件などにより、適宜調整することが可能である。また、これらの水溶性樹脂は、水への溶解性を向上させる目的で、塩酸塩などの塩にして用いても良い。

【0054】次に、第2のレジスト2に用いることができる水溶性架橋剤としては、具体的には、図5に示すようなメラミン誘導体、メチロールメラミン誘導体などのメラミン系架橋剤、尿素誘導体、メチロール尿素誘導体、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸、メチロールエチレン尿素誘導体などの尿素系架橋剤、イソシアネート、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等のアミノ系架橋剤などが有効であるが、酸によって架橋を生じる水溶性の架橋剤であれば特に限定されるものではない。

【0055】さらに、第2のレジスト2に用いられる具体的な水溶性レジスト材料としては、上述した水溶性樹脂の単独あるいは混合物に、同じく上述した水溶性架橋

剤の単独または混合物を、相互に混合して用いることも有効である。例えば、具体的には、水溶性樹脂組成物としてはポリビニルアセタール樹脂を用い、水溶性架橋剤としてはメトキシメチロールメラミン、あるいはエチレン尿素などを混合して用いることができる。この場合、相互溶解性が高いため、混合溶液の保存安定性に優れる。なお、第2のレジストに適用される材料は、水溶性あるいは、第1のレジストパターンを溶解しない水溶性溶媒に可溶であり、かつ、酸成分の存在下で、架橋反応を生じる材料であれば特に限定されるものではない。

【0056】なお、第1のレジストパターン1aへの再露光による酸発生を行わず、加熱処理だけで、架橋反応を実現できることは先に説明したとおりであるが、この場合には、第2のレジスト2として、反応性の高い適当な材料を選択し、適当な加熱処理（例えば、85～150℃）を行うことが望ましい。この場合の具体例として、ポリビニルアセタール樹脂に、エチレン尿素、ポリビニルアルコールとエチレン尿素、あるいは、これらを適当な割合で混合した水溶性材料組成物を挙げるができる。

【0057】第1のレジストパターン1aと第2のレジスト2との架橋反応の制御は、第1のレジストパターン1a上に形成される架橋層4の厚みを制御することが重要である。架橋反応の制御は、適用する第1のレジストと第2のレジストとの反応性、第1のレジストパターン1aの形状、必要とする架橋反応層4の厚み、などに応じて、最適化することが望ましい。

【0058】第1のレジストと第2のレジストとの架橋反応の制御は、プロセス条件の調整による手法と、第2のレジスト材料の組成を調整する手法がある。

【0059】架橋反応のプロセシ的な制御手法としては、(1) 第1のレジストパターンへの露光量を調整する、(2) MB（ミキシングベーク）温度、処理時間を調整する、などの手法が有効である。特に、加熱して架橋する時間を調整することにより、架橋層の厚みを制御することが可能であり、非常に反応制御性の高い手法である。

【0060】また、第2のレジストに用いる材料組成を調整する手法として、(3) 適当な2種類以上の水溶性樹脂を混合し、その混合比を調節することにより、第1のレジストとの反応量を調整する、(4) 水溶性樹脂に、適当な水溶性架橋剤を混合し、その混合比を調整することにより、第1のレジストとの反応量を調整する、などの手法が有効である。

【0061】しかしながら、これらの架橋反応の制御は、一元的に決定されるようなものではなく、(1) 第2のレジスト材料と適用する第1のレジスト材料との反応性、(2) 第1のレジストパターンの形状、膜厚、

(3) 必要とする架橋剤層の膜厚、(4) 使用可能な露光条件、あるいは加熱処理（MB）条件、(5) 塗布条

件、などのさまざまな条件、を勘案して決定する必要がある。特に、第1のレジストと第2のレジストとの反応性は、第1のレジスト材料の組成により、影響を受けることが分かっており、そのため、実際に本発明を適用する場合には、上述した要因を勘案し、第2のレジスト材料組成物を最適化することが望ましい。従って、第2のレジストに用いられる水溶性材料の種類とその組成比は、特に限定されるものではなく、用いる材料の種類、熱処理条件などに応じて、最適化して用いる。

10 【0062】なお、第2のレジスト材料に、エチレングリコール、グリセリン、トリエチレングリコールなどの可塑剤を添加剤として加えても良い。また、第2のレジスト材料に関して、成膜性向上を目的として、界面活性剤、例えば、3M社製のフロラード、三洋化成社製のノニポールなどの水溶性の界面活性剤を添加剤として加えても良い。

20 【0063】次に、第2のレジストに用いられる溶媒について説明する。第2のレジストの溶媒には、水あるいは水溶性の有機溶媒を含む水溶液を用いる。第1のレジストパターンを溶解させないこと、さらに水溶性材料を十分に溶解させることが必要であり、これを満たす溶媒であれば特に限定されるものではない。

30 【0064】例えば、第2のレジストの溶媒としては、水（純水）、または水とIPAなどのアルコール系溶媒、あるいはN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶媒の単独、あるいは水との混合溶液を用いればよい。水に混合する溶媒としては、水溶性であれば、特に限定されるものではなく、例を挙げるとエタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、γ-ブチロラクトン、アセトン、などを用いることが可能であり、第2のレジストに用いる材料の溶解性に合わせて、第1のレジストパターンを溶解しない範囲で混合すれば良い。

【0065】以上の例では、半導体基板1の全面で微細レジストパターンを形成する方法について説明したが、次に、半導体基板1の所望領域でのみ選択的に微細レジストパターンを形成する方法について説明する。図6は、この場合の製造方法のプロセスフロー図である。

40 【0066】図6(a)～(c)の工程は、図3(a)～(c)の工程と同様である。図6(c)に示したように、第2のレジスト2の層を形成した後に、図6(d)に示すように、半導体基板3の一部を遮光板5で遮光し、選択された領域に対して、再度Hgランプのg線またはi線で露光し、第1のレジストパターン1a中に酸を発生させる。これにより、図6(e)に示すように、露光され部分において、第1のレジストパターン1aに接する第2のレジスト2の界面に架橋層4を形成する。

50 【0067】その後の図6(f)の工程は、図3(f)の工程と同様であるから、説明は省略する。このように

して、図6(f)に示すように、半導体基板3の選択された領域では、第1のレジストパターン1aの上に架橋層4を形成し、その他の領域では第1のレジストパターン1a上に架橋層を形成しないようにすることが可能である。

【0068】このような形成方法によれば、適当な露光マスクを用いることにより、半導体基板3上で選択的に露光して、露光部分と未露光部分を区別し、第2のレジストパターン2aは第1のレジストパターン1aとの境界部分において、架橋する領域と架橋しない領域とを形成することができる。

【0069】これにより、同一半導体基板上において、異なる寸法の微細ホール、または微細スペースを形成することができる。

【0070】図7は、半導体基板3の所望領域でのみ選択的に微細レジストパターンを形成するための他の形成方法のプロセスフロー図である。図7(a)～(b)の工程は、図2(a)～(b)の工程と同様である。図7(b)のように、第1レジストパターン1aを形成した後、図7(c)に示すように、半導体基板3の選択された領域を電子線遮蔽板6で遮蔽し、その他の領域に対して、電子線を照射する。

【0071】次に、図7(d)の工程で第2のレジスト2を形成し、図7(e)の工程で、加熱処理を行うと、電子線を照射した領域では、架橋層が形成されず、電子線照射を遮蔽した領域でのみ架橋層4が形成される。

【0072】その後の図7(f)の工程は図3(f)の工程と同様であるので、説明は省略する。

【0073】このようにして、図7(f)に示すように、半導体基板3の選択された領域では、第1のレジストパターン1aの上に架橋層4を形成し、その他に領域では第1のレジストパターン1a上に架橋層を形成しないようにすることが可能である。これにより、同一半導体基板上において、異なる寸法の微細ホールまたは、微細スペースを形成することができる。

【0074】以上、半導体基板3上に微細分離レジストパターンを形成する形成方法について詳細に説明したが、本発明の微細分離レジストパターンは、半導体基板3の上に限られず、半導体装置の製造プロセスに応じて、シリコン酸化膜などの絶縁層の上に形成する場合もあり、またポリシリコン膜などの導電層の上に形成することもある。

【0075】このように、本発明の微細分離レジストパターンの形成は、特に下地膜に制約されるものではなく、レジストパターンを形成できる基材上であれば、どの場合においても適用可能であり、必要に応じた基材の上に形成されるものである。これらを総称して、半導体基材と称することとする。

【0076】また、本発明においては、上述のように形成した微細分離レジストパターンをマスクとして、下地

の各種薄膜をエッチングし、下地薄膜に微細スペースあるいは、微細ホールを形成して、半導体装置を製造するものである。

【0077】また、本発明は、第2のレジストの材料、および材料組成、あるいは加熱して架橋する時間(MB時間)を適切に設定し、第1のレジストパターン1a上に架橋層4を形成して得られた微細分離レジストパターン(第2のレジストパターン2a)をマスクとして、半導体基材をエッチングすることにより、エッチング後の基材パターンの側壁表面が粗面化される効果がある。

【0078】実施の形態2. 図8は、この発明の実施の形態2の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図1および図8を参照して、この実施の形態2の微細分離パターンの形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0079】図8(a)に示すように、半導体基板3に、内部に若干の酸性物質を含有する第1のレジスト11を塗布する。第1のレジスト11はプリベーク(70～100℃で1分程度の熱処理)を施した後、Hgランプのg線またはi線を用い、図1の様なパターンを含んだマスクを用いて投影露光する(図8では省略している)。

【0080】ここで用いる第1のレジスト11の材料としては、実施の形態1で説明したものが有効に用いられる。その詳細な説明は、重複を避けるために省略する。また、第1のレジスト11に含ませる酸としては、具体的には、カルボン酸系の低分子酸などが好適である。

【0081】この後、必要に応じて、PEB(10～130℃)で熱処理し、フォトレジストの解像度を向上させた後、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド)の約2.0wt%希釈水溶液を用いて現像する。図8(b)はこのようにして形成された第1のレジストパターン11aを示すものである。

【0082】この後、必要に応じポストデベロッピングベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響する為、適切な温度に設定する必要がある。以上は、酸を含む第1のレジスト11を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては従来のレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0083】次に、図8(b)のパターン形成後、図8(c)に示すように、半導体基板(ウェーハ)3上に、酸の存在によって架橋する架橋性化合物を含み、第1のレジスト11を溶解しない溶剤に溶かされた第2のレジスト12を塗布する。

【0084】ここで用いる第2のレジスト12の材料およびその溶媒は、実施の形態1で述べたものと同様なものが適用でき、また有効である。詳細な説明は重複するため省略する。

【0085】第2のレジスト12を塗布した後、必要に

応じてこれをベークする。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定することが望ましい。

【0086】次に、図8(d)に示すように、半導体基板3を熱処理(60~130℃)し、第1のレジスト11aに含れる若干の酸性物質からの酸の供給により、第2のレジスト12の第1のレジストパターン11aとの界面で架橋反応を起こさせる。これにより、第1のレジストパターン11aを被覆するように架橋反応を起こした架橋層14が第2のレジスト12中に形成される。

【0087】次に、図8(f)に示すように、まず、第1のレジストパターン11aを溶解しない水と水溶性の有機溶媒(例えば、プロパノール)との混合溶液で洗浄し、次に、水で洗浄することにより、架橋していない第2のレジスト12を剥離する。以上の処理により、ホール内径、または分離幅を縮小し、また、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0088】以上のように、この実施の形態2における第1のレジスト11は、この第1のレジスト11自体に酸を含むように調整されており、熱処理によりその酸を拡散させて架橋させるようにしているので、露光によって酸を発生させる必要がない。第1のレジスト11に含まれる酸としては、カルボン酸系の低分子酸等が適しているが、第1のレジスト11に混合させることが可能であれば特に限定されない。

【0089】また、このようにして、第2のレジストパターン12aを各種の半導体基板上に形成し、これをマスクとして、半導体基板上に微細な分離スペースあるいは微細ホールなどを形成できることは、先に述べた実施の形態1同様である。

【0090】実施の形態3。図9は、この発明の実施の形態3の微細分離レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図1及び図9を照してこの実施の形態3の微細分離レジストパターンの形成方法ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0091】まず、図9(a)に示すように、半導体基板3に第1のレジスト21を塗布する。第1のレジスト21にプリベーク(70~100℃で1分程度の熱処理)を施した後、第1のレジスト21の感光波長に応じて、例えば、Hgランプのg線またはi線を用い、図1と同様なパターンを含むマスクを用いて投影露光する(図9中では図示を省略している)。必要に応じてPEB(10~130℃)で熱処理しフोटレジストの解像度を向上させた後、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド)の約2.0wt%希釈水溶液を用いて現像する。図9(b)は、こうして形成された、第1のレジストパターン21aを示している。

【0092】この後、必要に応じてポストデベロップ

グベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定する必要がある。以上は、プロセスとしては、従来のレジストとプロセスによるレジストパターンの形成方法と同様である。

【0093】図9(b)のパターン形成後、図9(c)に示すように、半導体基板(ウェーハ)3を酸性溶液で浸漬処理する。その処理方法は、通常のパドル現象の方式でよい。また、酸性溶液のベーパーライズ(吹き付け)で行っても良い。また、この場合の酸性溶液は、有機酸、無機酸のいずれでもよい。具体的には、例えば、低濃度の酢酸が好適な例として挙げられる。この工程において、酸が第1のレジストパターン21aの界面近傍に染み込み、酸を含む薄い層が形成される。この後、必要に応じて純水を用いてリンスする。

【0094】その後、図9(e)に示すように、第1のレジストパターン21aの上に、酸の存在により架橋する架橋性化合物を含み、第1のレジストパターン21aを溶解しない溶剤に溶かされた第2のレジスト22を塗布する。ここで用いる第2のレジスト22の構成、およびその溶媒は、実施の形態1で述べたものと同様なものが有効に用いられる。重複を避けるため、その詳細な説明は省略する。次に、第2のレジスト22の塗布後、必要に応じ、第2のレジスト22をプリベークする。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定する。

【0095】次に、図9(f)に示すように、半導体基板3を熱処理(60~130℃)して、架橋ベークを行い、第1のレジストパターン21aからの酸の拡散で第2のレジスト22の第1のレジストパターン21aとの界面で架橋反応を起こさせる。これにより、第1のレジストパターン21aを被覆するように架橋反応を起こした架橋層24が第2のレジスト22中に形成される。

【0096】次に、図9(g)に示すように、まず、第1のレジストを溶解しない水と水溶性の有機溶媒(例えば、プロパノール)の混合溶液で洗浄し、つぎに、水で洗浄し、乾燥することにより、架橋していない第2のレジスト22を剥離する。以上の処理により、ホール内径、または分離幅を縮小、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0097】以上のように、この実施の形態3によれば、第1のレジストパターン21a上に第2のレジスト22を成膜する前に、酸性液体による表面処理を施し、熱処理により酸を拡散させて架橋するようにするのである。露光処理により、第1のレジストに酸を発生させる工程を必要としない。

【0098】また、このようにして、第2のレジストパターン22aを、各種の半導体基板上に形成し、これをマスクとして、半導体基板上に微細な分離スペースあるいは、微細ホールなどを形成し、半導体装置を製造する

ことは、先に述べた実施の形態1および2と同様である。

【0099】

【実施例】次に、前記の各実施の形態に関連した実施例について説明する。一つの実施例が、一つ以上の実施の形態に関連する場合があるので、第1のレジスト材料、第2のレジスト材料および微細レジストパターン形成の各実施例にまとめて説明することにする。まず、第1のレジスト材料に関する実施例1~4を説明する。

実施例1. 第1のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として乳酸エチルとプロピレングリコールモノエチルアセテートを用いた三菱化学社製のi線レジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、上記レジストを、Siウェーハ上に滴下、回転塗布した後、85℃/70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を蒸発させて第1のレジストを膜厚約1.0μmで形成した。

【0100】次に、露光装置として、i線縮小投影露光装置を用い、露光マスクとして、図1に示したようなマスクを用いて第1のレジストを露光した。次に、120℃/70秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液（東京応化工業社製、NMD3）を用いて現像を行い、図10に示すような分離サイズをもつレジストパターンを得た。

【0101】実施例2. 第1のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として2-ヘプタノンを用いた住友化学工業社製のi線レジストを用い、レジストパターンを形成した。

【0102】まず、上記レジストを、Siウェーハ上に滴下、回転塗布することにより膜厚約0.8μmとなるように成膜した。次に、85℃/70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、i線縮小投影露光装置を用い、図1に示したようなマスクを用いて、露光を行った。

【0103】次に、120℃/70秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液（東京応化社製、NMD3）を用いて現像を行い、図11に示すような分離サイズを持つレジストパターンを得た。

【0104】実施例3. 第1のレジストとして、東京応化社製の化学増幅型エキシマレジストを用い、レジストパターンを形成した。

【0105】まず、上記レジストを、Siウェーハ上に滴下、回転塗布することにより膜厚約0.8μmとなるように成膜した。次に、90℃/90秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、KrFエキシマ縮小投影露光装置を用いて、図1に示したようなマスクを用いて、露光を行った。

【0106】次に、100℃/90秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液（東京応化社製、NMD-W）を用いて現像を行い、図12に示すようなレジスト

パターンを得た。

【0107】実施例4. 第1のレジストとして、t-Boc化ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤から構成される菱電化成社製の化学増幅型レジスト（MELKER、J. Vac. Sci. Technol., B11(6) 2773, 1993）を用い、レジストパターンを形成した。

【0108】まず、上記レジストを、Siウェーハ上に滴下、回転塗布することにより膜厚約0.52μmとなるように成膜した。次に、120℃/180秒でベークを行い、レジスト中の溶媒を蒸発させた。続いて、このレジスト上に帯電防止膜として、昭和電工社製のエスペイサーESP-100を同様にして回転塗布した後、80℃/120秒でベークを行った。

【0109】次に、EB描画装置を用いて、17.4μC/cm²で描画を行った。次に、80℃/120秒でPEBを行ったのち、純水を用いて帯電防止膜を剥離し、続いて、TMAHアルカリ現像液（東京応化社製、NMD-W）を用いてレジストパターンの現像を行った。その結果、図13に示すような、約0.2μmのEBレジストパターンを得た。

【0110】次に、第2のレジスト材料に関する実施例5~12を説明する。

実施例5. 第2のレジスト材料として、1L（リットル）メスフラスコを用い、積水化学社製のポリビニルアセタール樹脂であるエスレックKW3、およびKW1の20wt%水溶液のそれぞれ100gに純水の400gを加え、室温で6時間攪拌混合し、ポリビニルアセタール樹脂KW3およびKW1の5wt%水溶液をそれぞれ得た。

【0111】実施例6. 第2のレジスト材料として、実施例5のポリビニルアセタール樹脂をポリビニルアルコール、オキサソリン含有水溶性樹脂（日本触媒社製、エポクロスWS500）、スチレン-無水マレイン酸共重合体（ARCO chemical社製、SMA1000、1440H）、に変更する以外は、実施例2と同様にして、それぞれの5wt%水溶液を得た。

【0112】実施例7. 第2のレジスト材料として、1Lのメスフラスコを用いて、メトキシメチロールメラミン（三井サイナミド社製、ザイメル370）の100gと純水の780g、IPAの40gを室温にて6時間攪はん混合し、約10wt%のメチロールメラミン水溶液を得た。

【0113】実施例8. 第2のジスト材料として、1Lのメスフラスコを用いて、（N-メトキシメチル）メトキシエチレン尿素の100g、（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素の100g、N-メトキシメチル尿素の100g中に、それぞれ、純水の860g、IPAの40gを室温にて6時間攪拌混合し、それぞれ、約10wt%のエチレン尿素水溶液を得た。

【0114】実施例9. 第2のレジスト材料として、実施例5で得たポリビニルアセタールのKW3水溶液の160gと実施例7で得たメトキシメチロールメラミン水溶液の20g、純水の20gを室温で6時間攪拌混合し、水溶性樹脂と水溶性架橋剤の混合溶液を得た。

【0115】実施例10. 第2のレジスト材料として、実施例5で得たポリビニルアセタールのKW3水溶液の160gと実施例8で得た(N-メトキシメチル)メトキシエチレン尿素水溶液の20g、(N-メトキシメチル)ヒドロキシエチレン尿素の20g、N-メトキシメチル尿素の20g中に、それぞれ、純水の20gを室温で6時間攪拌混合し、3種類の水溶性樹脂と水溶性架橋剤の混合溶液を得た。

【0116】実施例11. 第2のレジスト材料として、実施例5で得たポリビニルアセタールのKW3水溶液の160gと実施例8で得たメトキシエチレン尿素水溶液の10g、20g、30gと純水の20gをそれぞれを室温下で6時間混合した。その結果、ポリビニルアセタール樹脂に対する水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素の濃度が、約11wt%、20wt%、27wt%の3種類の第2のレジスト水溶液を得た。

【0117】実施例12. 第2のレジストとして、実施例5で得た5wt%のポリビニルアセタール樹脂水溶液の100gに、実施例6で得た水溶性樹脂溶液のうち、ポリビニルアルコール樹脂の5wt%水溶液を0g、35.3g、72.2gを混合し、室温下で、6時間攪拌混合して、ポリビニルアセタール樹脂とポリビニルアルコール樹脂の混合比の異なる3種類の混合溶液を得た。

【0118】次に、微細レジストパターン形成に関する、実施例13~22について説明する。

実施例13. 実施例1で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、実施例12で得た第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。

【0119】次に、120℃/90秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を進行させた。次に、非架橋層を、イソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去し、さらに、スピン乾燥した。

【0120】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図14に示すように、第2のレジストパターンを形成した。

【0121】図14において、ポリビニルアセタール樹脂とポリビニルアルコール樹脂の混合量を変えて架橋層を形成し、その後のホール径を測長部分として、水溶性樹脂の混合比を変えて架橋層形成後のレジストパターンサイズ(ホールサイズ)を測定した。

【0122】この場合、図15のテーブルに示すよう

に、ポリビニルアセタール樹脂とポリビニルアルコール樹脂の混合量を変えることにより、第1のレジスト上に形成される架橋層の厚みを制御することが可能であることがわかった。

【0123】実施例14. 実施例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、実施例5で得たKW3の樹脂水溶液を第2のレジスト材料として滴下、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。

【0124】次に、i線露光装置を用いて、ウェーハに全面露光を行った。さらに、150℃/90秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を進行させた。

【0125】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0126】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図16に示すように、第2のレジストパターンを形成した。なお、図中、0.36μmの値は、架橋層を形成する前のホールサイズを示すものである。

【0127】図16において、全面露光を行った場合と、行っていない場合について、架橋層形成後のレジストパターンサイズ(ホールサイズ)を測定した。

【0128】図17に示すように、架橋層を形成する前の第1のレジストホールパターンサイズ、0.36μmが、全面露光を行った場合には、約0.14μm、全面露光を行わない場合には、約0.11μm縮小した。

【0129】この場合、MBベーク前に全面露光を行うことにより、行わない場合に較べて、架橋反応がより進行し、第1のレジスト表面に架橋層が厚く形成されることがわかった。

【0130】実施例15. 実施例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、実施例11で得たポリビニルアセタール樹脂とエチレン尿素(20wt%)の混合溶液を第2のレジストとして用いた。

【0131】第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、105℃/60秒、115℃/60秒、125℃/60秒の3種類の条件でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。

【0132】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0133】続いて、110℃秒でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図18に示すように、第2のレジストパターン(ホールパターン、ラインパターンおよび孤立残しパターン)を形成した。

【0134】図18において、MB温度を変えて、架橋層形成後の各レジストパターンの測長部分のサイズを測

定した。

【0135】図19のテーブルに示すように、実施例2で形成した0.36 μ mサイズのホールパターンの内径、および、ラインパターンと孤立残しパターンにおけるスペースのサイズ(0.40 μ m)が、架橋層形成後のレジストパターンでは縮小されており、その縮小量は、MB温度が高くなるとともに増大した。

【0136】このことから、MBの温度制御により、精度良く架橋反応の制御が可能であることが分かる。

【0137】実施例16. 実施例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、実施例5で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例10で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素の濃度の異なる3種類の混合溶液を第2のレジストとして用いた。

【0138】第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、115℃/60秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。

【0139】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で6.0秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0140】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図20に示すように、第2のレジストパターンを形成した。

【0141】図20において、水溶性架橋剤の濃度を変えた場合の、架橋層形成後のレジストパターンサイズ(ホールサイズ)を測定した。

【0142】その結果、図21のテーブルに示すように、実施例2で形成した約0.36 μ mサイズのホールパターンの内径は縮小されており、その縮小量は、水溶性架橋剤の混合量が増加するほど大きくなった。

【0143】このことから、水溶性材料の混合比を調整することにより、精度良く架橋反応を制御できることが分かる。

【0144】実施例17. 実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、実施例5で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例10で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤である(N-メトキシメチル)ジメトキシエチレン尿素混合水溶液、(N-メトキシメチル)メトキシヒドロキシエチレン尿素、N-メトキシメチル尿素の混合溶液を第2のレジストとして用いた。第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、105℃/60秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。

【0145】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で6.0秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0146】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト

架橋層を形成し、図20に示したものと同様に、第2のレジストパターンを形成した。

【0147】図20において、水溶性架橋剤の種類を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズ(ホールサイズ)を測定した。

【0148】その結果、図22のテーブルに示すように、実施例3で形成した約0.24 μ mサイズのホールパターンの内径は縮小されており、その縮小量は、水溶性架橋剤の違いにより差が認められた。

【0149】このことから、混合する水溶性材料の種類の違いにより、架橋反応の制御が可能であることが分かる。

【0150】実施例18. 実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、ポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるN-メトキシメチルヒドロキシメトキシエチレン尿素混合水溶液を第2のレジストとして用いた。

【0151】第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、所定の温度にて60秒のミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。

【0152】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で6.0秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0153】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図20に示したものと同様に、第2のレジストパターンを形成した。

【0154】図20において、水溶性架橋剤量とミキシングベーク温度(MB温度)を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズ(ホールサイズ)を測定した。

【0155】その結果、図23のテーブルに示すように、実施例3で形成した約0.24 μ mのレジストパターンサイズは縮小されており、水溶性架橋剤量、MB温度により差が認められた。

【0156】このことから、本発明は、光照射により酸を発生する化学増幅型レジストを用いた場合にも、架橋反応によるレジストパターンサイズの制御が可能であることが分かる。

【0157】実施例19. 実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、実施例6で得たポリビニルアルコール水溶液、および、実施例8で得た(N-メトキシメチル)ジメトキシエチレン尿素とポリビニルアルコールを尿素の混合量が10wt%になるように調整した溶液を第2のレジスト材料として用いた。

【0158】第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、95、105、115℃/60秒のミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。

【0159】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で1分間静止現像し、さらに水で約1分間洗浄す

ることにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0160】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図20に示したものと同様に、第2のレジストパターンを形成した。

【0161】図20において、架橋剤を添加した場合と、しない場合について、ミキシングベーク温度（MB温度）を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズ（ホールサイズ）を測定した。

【0162】その結果、図24のテーブルに示すように、実施例3で形成した約0.24μmのレジストホールサイズは縮小されており、架橋剤を添加することにより、架橋反応がより促進され、加熱処理温度により縮小量が容易に制御可能であり、制御範囲も広がることがわかった。

【0163】実施例20. 実施例3で得た第1のレジストパターンが形成された8インチSiウェーハ上に、実施例6で得たポリビニルアルコール水溶液、実施例19で得たポリビニルアルコールとエチレン尿素（10wt%）の混合溶液を第2のレジスト材料として用いた。

【0164】第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、115℃/60秒のミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。

【0165】次に、非架橋層の溶解除去を水だけで60、180、300秒間洗浄、および、イソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で50秒間洗浄することにより実施し、続いて、110℃でポストベークを行うことにより、縮小パターンを得た。

【0166】さらに、得られたパターンについて、KLA欠陥装置を用いて、欠陥、異物検査を行った結果、図25のテーブルに示すように、水だけを用いて洗浄した場合には、8インチウェーハ面内に、シミ状の欠陥、および溶解残渣が多数観察されたが、イソプロピルアルコール水溶液で洗浄し、さらに水で洗浄した場合には、シミ状の欠陥、残渣は全く観察されなかった。また、水溶性架橋剤を混合した場合には、未架橋部分の溶解性も向上するため洗浄後のシミ、残渣も減少することがわかる。

【0167】溶解力の高い溶液で洗浄し、続いて水で洗浄する2段階の洗浄方法が溶解残渣の無い有効な手法であることがわかった。

【0168】実施例21. 実施例4で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、実施例5で得たポリビニルアセタールKW3水溶液、実施例10で得たポリビニルアセタール樹脂KW3水溶液と水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素混合水溶液、実施例19で調整したポリビニルアルコールとメトキシエチレン尿素（10wt%）の混合溶液を第2のレジストとして用いた。

【0169】第2のレジスト材料を滴下、スピンコート

した後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。

【0170】次に、105、115℃/60秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。

【0171】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0172】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図20に示したものと同様に、第2のレジストパターンを形成した。

【0173】図20において、架橋剤を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズ（ホールサイズ）を測定した。

【0174】その結果、図26のテーブルに示すように、実施例4で形成した約0.2μmサイズのレジストパターンのサイズは縮小されており、その縮小量は、水溶性樹脂の違いにより差が認められる。

【0175】このことから、本発明は、t-Boc化ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤から構成される化学増幅型のEBレジストを用いた場合にも、架橋反応によるレジストパターンサイズの制御が可能であることがわかった。

【0176】実施例22. 実施例2で得た第1のレジストパターン上に、選択的に電子線を照射した。電子線の照射量は、50μC/cm²を照射した。

【0177】次に、実施例11で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素（10wt%）混合水溶液を第2のレジストとして電子線を照射したレジストパターン上に塗布した。塗布は、第2のレジスト材料を滴下、スピンコートすることにより行い、さらに、110℃/60秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。

【0178】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥する。

【0179】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に選択的に第2のレジスト架橋層を形成し、図20に示したものと同様に、第2のレジストパターンを形成した。

【0180】図20において、電子線照射部分と、電子線未照射部分について、架橋層形成後のレジストパターンサイズ（ホールサイズ）を測定した。

【0181】その結果、図27のテーブルに示すように、実施例2で形成した約0.36μmのレジストパターンは、電子線を照射しなかった部分においては縮小されており、選択的に電子線を照射した部分については、架橋反応が発生せず、ホールサイズの縮小が見られなかった。

【0182】このことから、本発明は、レジストパター

ンの形成後、選択的に電子線を照射することにより、照射した部分のパターンでは、反応が生じないため、選択的なレジストパターンのサイズ制御が可能であることが分かる。

【0183】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によれば、レジストの分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を越えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成用材料とそれをを用いた微細パターン形成方法が得られるとともに、シミ状の欠陥あるいは溶解残渣等がない極めて清浄な微細パターンが得られる。これにより、ホール系レジストパターンのホール径を従来より縮小することができ、またスペース系レジストパターンの分離幅を従来より縮小することができる。

【0184】また、このようにして形成した微細分離レジストパターンをマスクとして用いて、半導体基板上に微細分離されたスペースあるいはホール形成することができる。

【0185】また、このような製造方法により、微細分離されたスペースあるいはホールを有する半導体装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するためのマスクパターンの図である。

【図2】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図3】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図4】 この発明の実施の形態に用いられる水溶性樹脂組成物の具体例である。

【図5】 この発明の実施の形態に用いられる水溶性架橋剤組成物の具体例である。

【図6】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図7】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図8】 この発明の実施の形態2のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図9】 この発明の実施の形態3のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

* 【図10】 この発明の実施例1における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図11】 この発明の実施例2における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図12】 この発明の実施例3における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図13】 この発明の実施例4における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図14】 この発明の実施例13における第2のレジストパターンを示す平面図である。

【図15】 この発明の実施例13におけるレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図16】 この発明の実施例14における第2のレジストパターンを示す平面図である。

【図17】 この発明の実施例14におけるレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図18】 この発明の実施例15における第2のレジストパターンを示す平面図である。

【図19】 この発明の実施例15におけるレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図20】 この発明の実施例16における第2のレジストパターンを示す平面図である。

【図21】 この発明の実施例16におけるレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図22】 この発明の実施例17における第2のレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図23】 この発明の実施例18における第2のレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図24】 この発明の実施例19における第2のレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図25】 この発明の実施例20における第2のレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

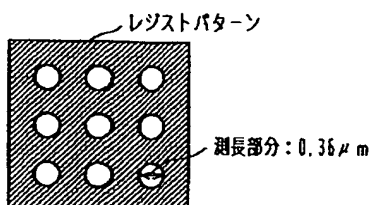
【図26】 この発明の実施例21における第2のレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図27】 この発明の実施例22における第2のレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【符号の説明】

1、11および21 第1のレジスト、1a、11aおよび21a 第1のレジストパターン、2、12および22 第2のレジスト、3 半導体基板（半導体基材）、4、14および24 架橋層

【図16】



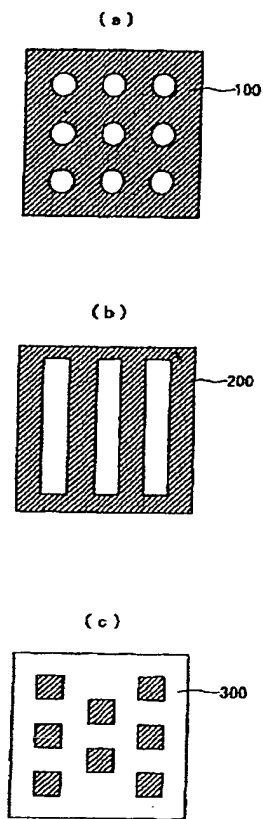
【図17】

サンプル	ホールサイズ (μm)
比較品	0.36
全面露光無し	0.25
全面露光有り	0.22

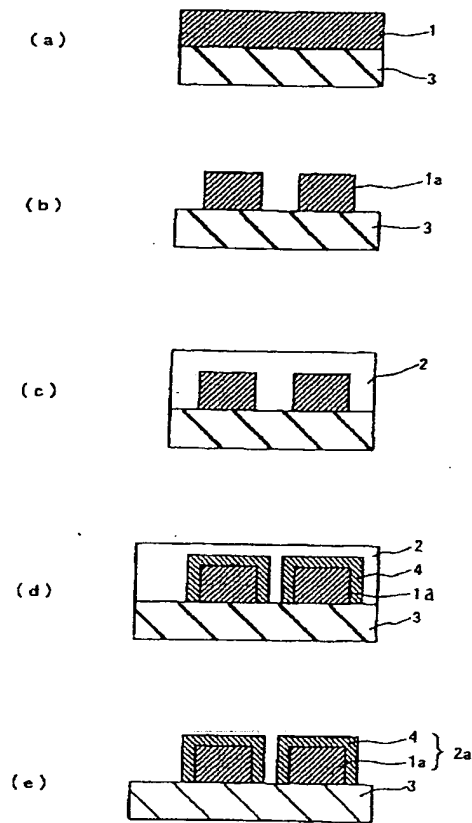
【図19】

MB温度 (℃)		ホール	ライン	孤立残し
	実施例2	0.36	0.40	0.40
105		0.26	0.329	0.325
115		0.24	0.321	0.319
125		0.22	0.312	0.308

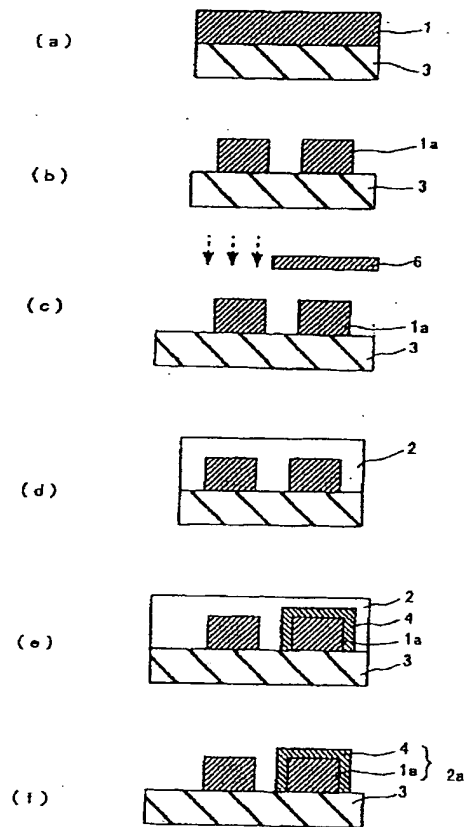
【図 1】



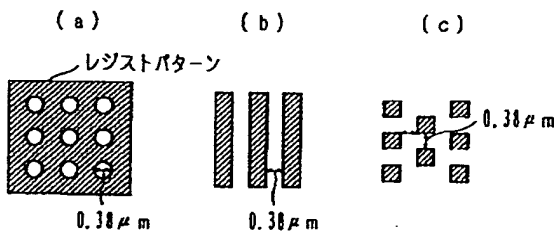
【図 2】



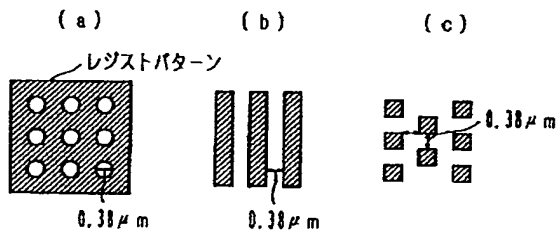
【図 7】



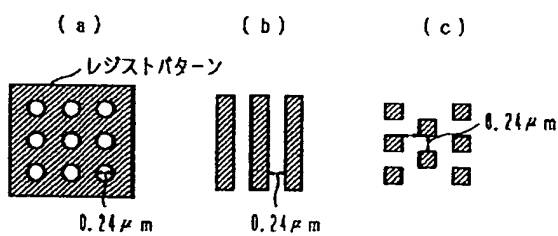
【図 10】



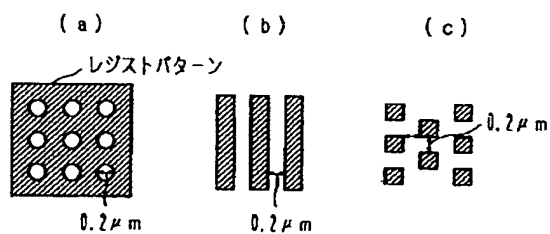
【図 11】



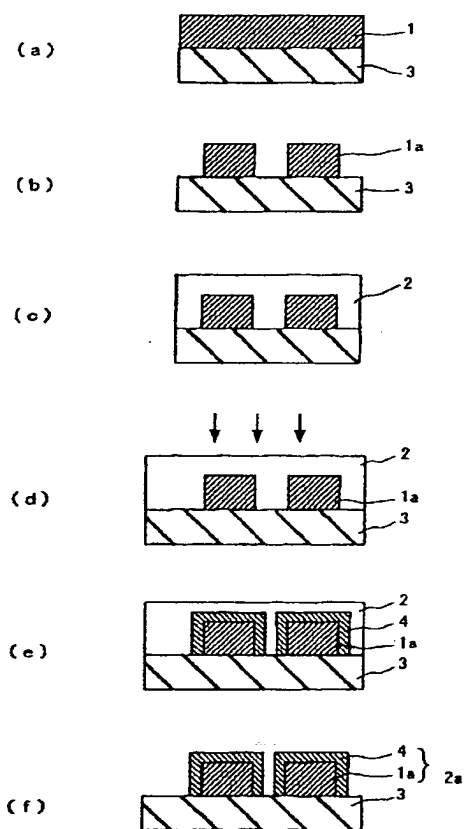
【図 12】



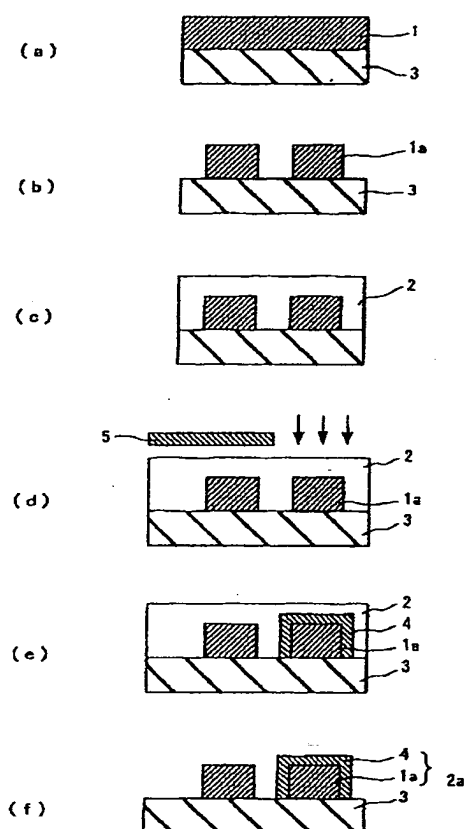
【図 13】



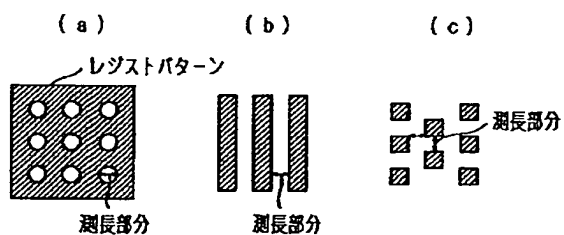
【図 3】



【図 6】



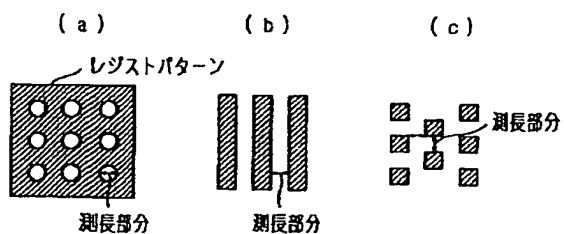
【図 14】



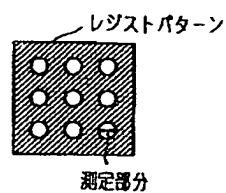
【図 15】

混合比 (wt)		ホールサイズ (μm)
ポリビニルアセタール	ポリビニルアルコール	
0	0	0.38
0	1	0.37
5	1.76	0.36
5	3.68	0.34
5	0	0.28

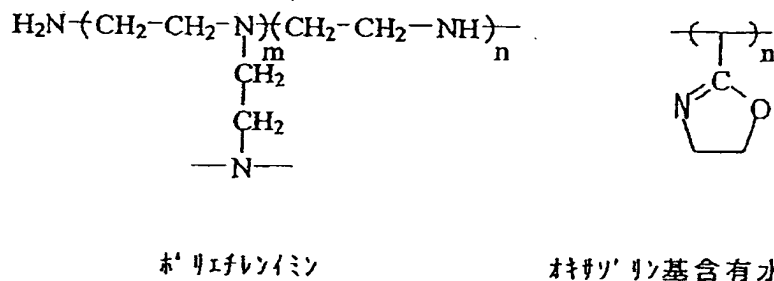
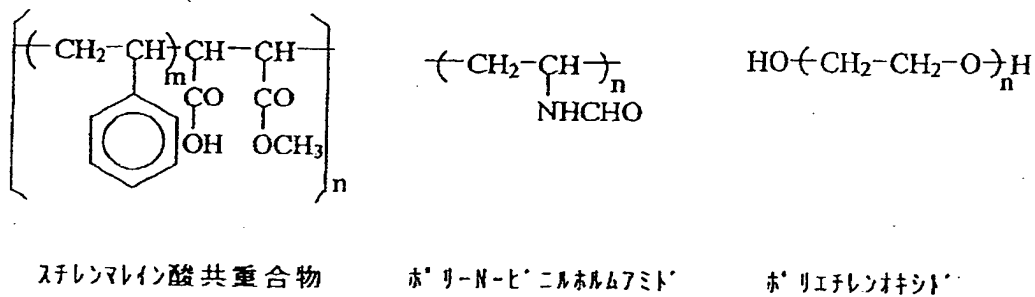
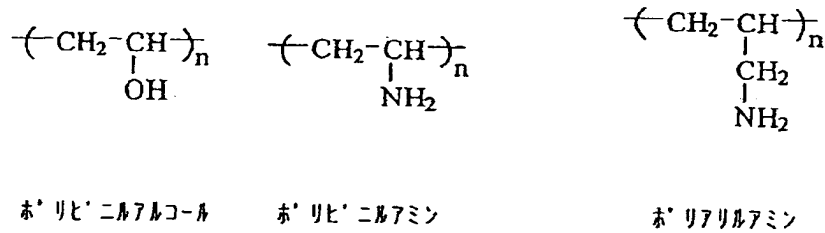
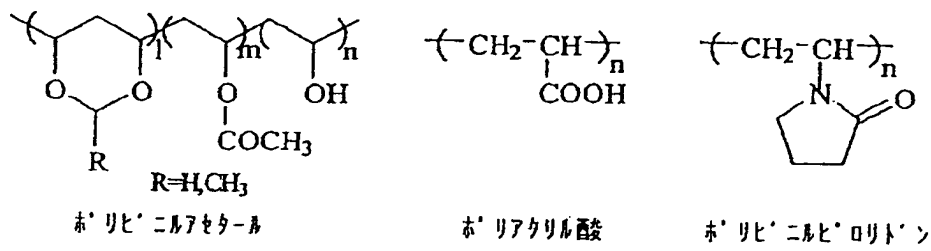
【図 18】



【図 20】



【図4】



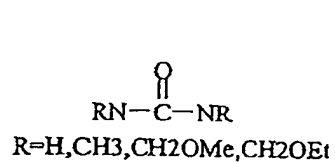
【図21】

メトキシメチレン尿素の濃度 (wt%)	MB温度 (℃)	
	100	110
(実施例2)	0.36	0.36
0	0.36	0.35
11	0.34	0.3
20	0.30	0.2
27	0.2	0.23

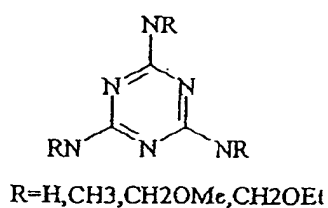
【図22】

水溶性材料	透過径 (μm)
実施例3	0.24
ホリビニルアルコールのみ	0.22
ホリビニルアルコール樹脂+ホリビニルアルコール+ホリビニル尿素	0.12
ホリビニルアルコール樹脂+ホリビニルアルコール+ホリビニル尿素	0.13
ホリビニルアルコール樹脂+ホリビニルアルコール+ホリビニル尿素	0.18

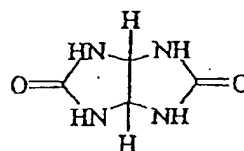
【図 5】



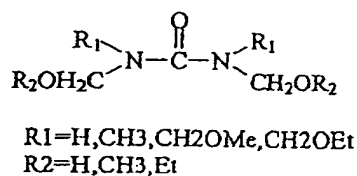
尿素誘導体



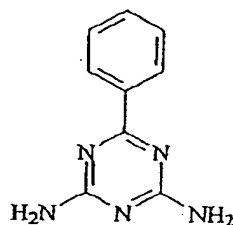
メラミン誘導体



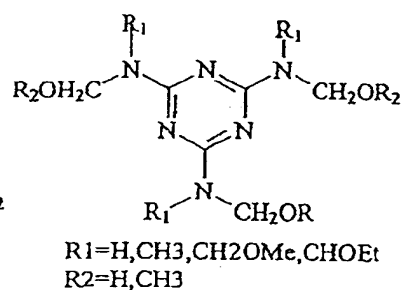
グリコールウリル



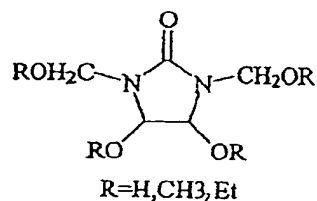
メチロール尿素誘導体



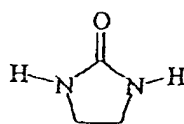
ベンザミン



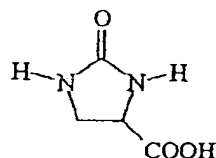
メチロールメラミン誘導体



メチロールエチレン尿素誘導体



エチレン尿素



エチレン尿素カルボン酸

【図 23】

上層剤	レジストパターンサイズ (初期値, μm)	処理後のレジストパターンサイズ (μm) ミキシングベーク温度	
		105℃	115℃
ポリビニルアルコール系 (5wt%)	0.24	0.20	0.16
ポリビニルアルコール系 (10wt%)	0.24	0.16	0.13

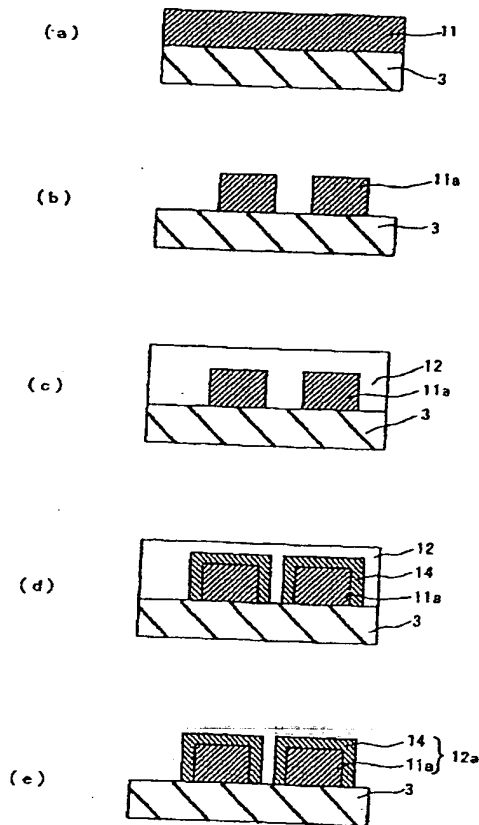
【図 24】

加熱処理温度 (℃)	ホールサイズ (μm)	
	ポリビニルアルコール	ポリビニルアルコール -ポリビニルアルコール系尿素
(実施例 3)	0.24	0.24
95	0.24	0.18
105 (図 21)	0.24	0.14
115	0.24	0.12

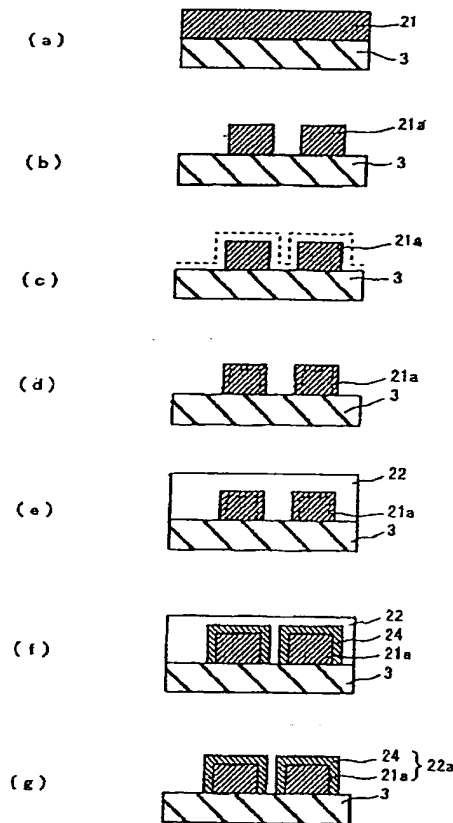
【図 27】

	レジストパターンサイズ	本発明実施後の レジストパターンサイズ
実施例 2	0.36	—
実施例 20	電子線照射部分	0.36
	電子線未照射部分	0.24

【図8】



【図9】



【図25】

第2レジスト	第2レジスト洗浄方法	KLA検査結果	
		シミ(個)	残渣(個)
第2レジスト	純水/60秒洗浄	400	300
	純水/180秒洗浄	220	110
	純水/300秒洗浄	200	110
	純水+1%DAI-I-B/10秒洗浄 +純水/50秒洗浄	0	0
第2レジスト +第2レジスト洗浄液 +DAI-I-B/10秒洗浄	純水/60秒洗浄	5	1
	純水+1%DAI-I-B/10秒洗浄 +純水/50秒洗浄	0	0

【図26】

上層剤	ミキシングサイズ (初期値, μm)	処理後のミキシングサイズ(μm)	
		105℃	115℃
第2レジスト+第2レジスト洗浄液 (10wt%)	0.20	0.18	0.14
第2レジスト+第2レジスト洗浄液 (20wt%)	0.20	0.14	0.11
第2レジスト+第2レジスト洗浄液 (10wt%)	0.20	0.18	0.16

フロントページの続き

(72)発明者 片山 圭一

兵庫県伊丹市瑞原四丁目1番地 菱電セミ
コンダクタシステムエンジニアリング株式
会社内

(72)発明者 保田 直紀

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】 第 7 部門第 2 区分
 【発行日】 平成 13 年 7 月 19 日 (2001. 7. 19)

【公開番号】 特開平 11-204399
 【公開日】 平成 11 年 7 月 30 日 (1999. 7. 30)
 【年通号数】 公開特許公報 11-2044
 【出願番号】 特願平 10-3205
 【国際特許分類第 7 版】

H01L 21/027

G03F 7/095

H01L 21/306

【F I】

H01L 21/30 573

G03F 7/095

H01L 21/306 D

【手続補正書】

【提出日】 平成 12 年 7 月 21 日 (2000. 7. 21)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 発明の名称

【補正方法】 変更

【補正内容】

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法並びに製造方法に適した処理溶液

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基材上に、第 1 のレジストを成膜し、この膜をパターン形成して、酸を供給し得る第 1 のレジストパターンを形成する工程と、この第 1 のレジストパターン上に第 1 のレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により架橋反応を起こす第 2 のレジストを形成する工程と、前記第 1 のレジストパターンからの酸の供給により前記第 1 のレジストパターンに接する前記第 2 のレジストの界面部分に架橋膜を形成する処理工程と、前記第 2 のレジストの非架橋部分を、第 1 のレジストパターンを溶解させないで、第 2 のレジストを溶解させる溶解性の高い溶液で現像し、さらに溶解性の低い溶液でリンスする多段階処理により第 2 のレジストパターンを形成する工程と、この第 2 のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記溶解性の高い溶液は、第 1 のレジストを溶解させない範囲で、水にアルコール類あるいは水-

溶性の有機溶剤を混合した溶液であり、前記溶解性の低い溶液は、水であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 前記アルコール類は、メタノール、エタノール、プロパノール、またはブタノールであることを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 前記水溶性の有機溶剤は、N-メチルピロリドン、2-ヘプタノン、またはアセトンであることを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記溶解性の高い溶液は、界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記第 1 のレジストは、露光により酸を発生するレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記第 1 のレジストは、加熱処理により酸を発生するレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 前記第 1 のレジストは、露光とか熱処理により酸を発生するレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 前記第 1 のレジストは、酸を含有するレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 前記第 1 のレジストパターンを酸性液体、あるいは酸性ガスにより、表面処理を施すことによって、酸を供給し得るようにすることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記第 1 のレジストパターンの所定領域を、選択的に露光し、加熱することにより、前記所定領域の第 1 のレジストパターン表面に前記架橋膜を形成するようにすることを特徴とする請求項 1 記載の半導体

装置の製造方法。

【請求項12】 前記第1のレジストパターンの所定領域に、選択的に電子ビームを照射することにより、前記所定領域以外の第1のレジスト表面に前記架橋膜を形成するようにすることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項13】 前記第1のレジストは、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤との混合物より形成されたレジストであることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項14】 前記第1のレジストは、紫外線、EB（電子線）、またはX線の照射により酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストであることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記第2のレジストは、水溶性の樹脂、あるいは酸の存在により架橋反応を起こす水溶性の樹脂、あるいは水溶性の架橋剤、あるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記水溶性の樹脂は、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性ウレタン、水溶性フェノール、水溶性エポキシ、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドおよびこれらの塩の1種類、または、2種類以上の混合物であることを特徴とする請求項15記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】 前記水溶性の架橋剤は、メラミン誘導体、メチロールメラミン誘導体などのメラミン系架橋剤、尿素誘導体、メチロール尿素誘導体、エチレン尿素カルボン酸、メチロールエチレン尿素誘導体などの尿素系架橋剤、およびベンゾグアナミン、グリコールウリル、イソシアネートなどのアミノ系架橋剤の1種類、あるいは2種類以上の混合物であることを特徴とする請求項15記載の半導体装置の製造方法。

【請求項18】 第2のレジストとして、ポリビニルアセタール樹脂を用い、このポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度を調整することにより、前記第1のレジストパターンとの反応量を制御することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項19】 前記第2のレジストとして、水溶性の樹脂と水溶性の架橋剤との混合物を用い、前記水溶性架橋剤の混合量を調整することにより、第1のレジストパターンとの反応量を制御することを特徴とする請求項15記載の半導体装置の製造方法。

【請求項20】 前記第2のレジストは、さらに添加剤として、1種類の可塑剤あるいは2種類以上の可塑剤の混合物を含有することを特徴とする請求項15記載の半

導体装置の製造方法。

【請求項21】 前記第2のレジストは、さらに、1種類の界面活性剤あるいは2種類以上の界面活性剤の混合物を混合したものであることを特徴とする請求項15記載の半導体装置の製造方法。

【請求項22】 前記第2のレジストの溶媒として、水、あるいは水とアルコール、N-メチルピロリドンなどの水溶性溶媒の混合溶媒を用いることを特徴とする請求項15記載の半導体装置の製造方法。

【請求項23】 請求項1ないし22のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって製造したことを特徴とする半導体装置。

【請求項24】 酸を供給する第1のレジストパターンの上に形成され、前記酸により前記第1のレジストパターンと接する界面部分に架橋膜が形成された第2のレジストを順次、現像およびリンスする多段階処理溶液であって、前記第1のレジストパターンを溶解させないで前記第2のレジストの非架橋部分を現像する溶解性の高い溶液と、さらにこれをリンスする溶解性の低い溶液とからなることを特徴とする多段階処理溶液。

【請求項25】 溶解性の高い溶液は、第1のレジストを溶解させない範囲で、水にアルコール類あるいは水溶性の有機溶剤を混合した溶液であり、溶解性の低い溶液は、水であることを特徴とする請求項24記載の多段階処理溶液。

【請求項26】 アルコール類は、メタノール、エタノール、プロパノール、またはブタノールであることを特徴とする請求項25記載の多段階処理溶液。

【請求項27】 水溶性の有機溶剤は、N-メチルピロリドン、2-ヘプタノン、またはアセトンであることを特徴とする請求項25記載の多段階処理溶液。

【請求項28】 溶解性の高い溶液は、界面活性剤を含有することを特徴とする請求項24記載の多段階処理溶液。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】また、この発明の第1の半導体装置は、前記第1ないし第22のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって製造したものである。また、この発明の第1の多段階処理溶液は、酸を供給する第1のレジストパターンの上に形成され、この酸により第1のレジストパターンと接する界面部分に架橋膜が形成された第2のレジストを順次、現像およびリンスする多段階処理溶液であって、第1のレジストパターンを溶解させないで第2のレジストの非架橋部分を現像する溶解性の高い溶液と、さらにこれをリンスする溶解性の低い溶液とからなるものである。また、この発明の第2の多段階処理溶液

は、溶解性の高い溶液が、第1のレジストを溶解させない範囲で、水にアルコール類あるいは水溶性の有機溶剤を混合した溶液であり、溶解性の低い溶液が、水であるようにしたものである。また、この発明の第3の多段階処理溶液は、アルコール類が、メタノール、エタノール、プロパノール、またはブタノールであるようにした

ものである。また、この発明の第4の多段階処理溶液は、水溶性の有機溶剤が、N-メチルピロリドン、2-ヘプタノン、またはアセトンであるようにしたものである。また、この発明の第5の多段階処理溶液は、溶解性の高い溶液が、界面活性剤を含有するようになしたものである。